Tome 53 N° 6 Juin 1956

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENEVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1955-1956

Président	M. P. LAFFITTE
Vice-Président	M. R. LUCAS
Secrétaire Général......	M. G. EMSCHWILLER
Trésorier..............	M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	M. A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. J. BÉNARD, J. GUÉRON, P. PIGANIOL, J. SALVINIEN, P. SOUCHAY

MM. G. CHAMPETIER, J. GIVAUDON, J. GUASTALLA, R. LATARJET, G. VALENSI

Mlle Y. CAUCHOIS

MM. J. CATHALA, M. HAISSINSKY, Y. ROCARD, J. WYART

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6[e] Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1[er] mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1[er] mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, V[e].

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur :
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1[er] Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1[er] Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au D[r] A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au D[r] H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 14 mars 1956.

Mme COLSON-GUASTALLA Hélène. — **Étude énergétique de quelques transformations simples de la méthémoglobine humaine.**

Le présent travail se rapporte à l'étude de quelques transformations de la méthémoglobine humaine, en présence d'urée, dans des conditions différentes de pH et de température. On a suivi ces transformations par les modifications spectrales de la méthémoglobine, et l'on a étudié parallèlement les modifications du potentiel d'oxydo-réduction du système hémoglobine-méthémoglobine, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les travaux de divers auteurs conduisent à écarter l'idée d'un produit de transformation unique; toutefois, nous avons pu délimiter des conditions expérimentales pour lesquelles les *modifications spectrales* de la méthémoglobine se présentent comme une *transformation simple* (concentration en urée inférieure à 4,5 M, pH compris entre 5, 7 et 8, température inférieure à 37° C) : les variations de densité optique sur les différentes longueurs d'onde restent dans des rapports constants au cours de l'évolution spectrale, cette évolution peut donc être interprétée comme la transformation d'une forme spectrale initiale A en une forme spectrale unique B. Les formes A et B ne correspondent pas nécessairement à des espèces chimiques uniques, mais si ce sont des mélanges de corps dont les spectres sont différents, les proportions respectives de leurs constituants restent constantes au cours de l'évolution, si ce sont des mélanges de corps présentant le même spectre, l'allure de la cinétique des modifications spectrales renseigne sur cette éventuelle complexité. Le dosage spectral des formes A et B à des temps différents de l'évolution permet d'établir la loi de cette cinétique.

La courbe log (A) en fonction du temps est souvent une droite, et ce aussi longtemps qu'il est possible de mesurer (A); cependant, il arrive qu'au début de l'évolution, log (A) commence par suivre une loi de décroissance plus rapide que la loi linéaire, qu'il n'atteint que progressivement. On peut interpréter ces faits en admettant qu'il existe dans la solution deux formes A′ et A″ de méthémoglobine de même spectre A qui évoluent indépendamment pour donner des produits de même spectre B. La forme lente est pratiquement seule présente dans une solution fraîche et suffisamment concentrée de méthémoglobine (concentration supérieure à 1 g de méthémoglobine par litre), la forme rapide A″ est pratiquement seule présente dans une solution diluée, ou encore une solution de méthémoglobine desséchée à basse température. Si l'on évalue (A′) et (A″), les courbes log (A′) et log (A″) en fonction du temps sont des droites, ce qui correspond à des transformations commandées par des *réactions d'ordre* 1, pratiquement non limitées. En comparant les vitesses à plusieurs températures, on a pu définir les énergies d'activation expérimentales μ' et μ'' de ces réactions : à pH 7, $\mu' \approx 40\,000$ cal/mol, $\mu' \approx 10\,000$ à $15\,000$ cal/mol. L'augmentation du taux d'urée a peu d'influence sur la vitesse d'évolution de la forme rapide; elle accroît considérablement celle de la forme lente.

L'étude de la forme lente * — que nous considérons comme la forme native de méthémoglobine — entre pH 5,7 et pH 8, entre 25° et 35° C, montre que la vitesse et l'énergie d'activation varient avec le pH. La vitesse passe par un minimum vers pH 6,8, entre pH 7 et pH 7,7 elle croit proportionnellement à l'inverse de l'activité en ions H^+, un peu moins vite au delà; entre pH 6 et pH 5,7, elle est proportionnelle au carré de l'activité en ions H^+. L'énergie d'activation expérimentale, qui est de l'ordre de 40 000 cal/mol entre pH 8 et pH 7, diminue entre pH 7 et pH 6 et se fixe à une valeur voisine de 10 000 cal/mol. On peut interpréter ces faits en admettant que la forme initiale A est un mélange de formes en équilibre d'ionisation, dont les vitesses de transformation sont différentes; on a évalué le pK de l'une de ces ionisations (valeur comprise entre 8 et 8,5), que l'on peut identifier au pK 8,2 bien connu par ailleurs (pK d'ionisation de l'eau liée au fer).

L'ensemble de cette étude a montré que les modifications spectrales de la méthémoglobine correspondaient à une transformation commandée par une réaction du premier ordre, mettant en jeu un nombre restreint de groupes (groupe prosthétique, ou groupes très voisins de lui sur la molécule). L'étude de l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction du système hémoglobine-méthémoglobine, dans les mêmes conditions expérimentales, nous a permis de préciser que cette réaction déclenchait la *transformation d'ensemble* de toute la molécule.

Mme DUPEYRAT Monique et M. GUASTALLA Jean. — **Recherches sur la pile à phases liquides (eau-nitrobenzène).**

On constitue une pile, type BEUTNER (**) :

Electrode réversible	KCl sat.	Solut. A	Nitrobenzène	Solut. B	KCl sat.	Electrode réversible

Les solutions A et B sont ici des solutions de concentrations différentes (c_A, c_B) d'électrolytes forts à longue chaîne, soit dans l'eau pure, soit dans l'eau contenant KBr. La phase aqueuse (avant addition de l'électrolyte à longue chaîne) et la phase nitrobenzène sont au préalable saturées l'une par l'autre. Les solutions A et B sont placées, au-dessus du nitrobenzène, dans chacune des branches d'un tube en U. La jonction entre ces solutions et le KCl saturé où plongent les électrodes est assurée par des ponts de gélose. La f.e.m. de la pile est mesurée à l'aide d'un électromètre à lampe, soit en lecture directe, soit par une méthode d'opposition. Elle se stabilise au bout de quelques minutes et se maintient à peu près constante pendant plusieurs heures.

Dans deux séries de mesures particulièrement significatives, la solution B était une solution micellaire de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium (branche de référence); la solution A, une solution non micellaire du même corps, à diverses concentrations. Le bromure d'ammonium quaternaire était dissous soit dans l'eau pure (série I), soit dans KBr M/10, apportant un gros excès d'ions Br^- par rapport à ceux provenant du bromure d'ammonium quaternaire (série II). Les mesures

(*) Mesures effectuées en présence d'urée 4 M.

(**) Cf. R. BEUTNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 2040 et 2045; F. M. KARPFEN et J. E. B. RANDLES, *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 823; J. T. DAVIES et Sir E. RIDEAL, *Canad. J. Chem.*, 1955, **33**, 947, etc.

étaient faites vers 23° C. Le pôle *positif* de la pile se trouve du côté (A) où l'agent cationique est le *moins* concentré. La f.e.m. peut atteindre des valeurs assez élevées (200 mV). On porte la f.e.m. de ces piles en fonction de log c_A (courbe I, sans KBr; courbe II, KBr M/10). On remarque sur chacune des courbes un domaine étendu où la f.e.m. varie linéairement avec log c_A. La pente $\Delta V/\Delta \log c_A$ est alors d'environ 120 mV pour la série I, 60 mV pour la série II.

Au cours d'expériences qualitatives faites en remplaçant l'agent cationique par un agent anionique, on a observé une f.e.m. de signe contraire. Dans les deux cas, du côté où l'ion à longue chaîne est *le moins* concentré, le pôle de la pile a le même signe que cet ion.

Si l'on constitue une pile avec un agent cationique micellaire dans l'une des branches et un agent anionique micellaire dans l'autre branche, on obtient des f.e.m. plus élevées (de l'ordre de 400 mV).

Rappelons qu'une couche double adsorbée ne peut être responsable, dans un cas comme celui-ci, d'aucune f.e.m. stable [Dean, Gatty et Rideal (*)].

Tentative d'interprétation. Nous nous attachons plus particulièrement à la portion linéaire des courbes I et II. Nous admettrons que, dans le domaine de concentrations correspondantes, le cation à longue chaîne est largement prépondérant parmi les ions qui peuvent s'échanger entre les deux phases. Quelques minutes après la préparation de l'expérience, des cations à longue chaîne ont pénétré dans le nitrobenzène; on suppose que le processus de diffusion dans le nitrobenzène est lent par rapport aux échanges à travers l'interface et à la diffusion dans la solution aqueuse. L'opposition électrique étant réalisée, le système se trouve en état de quasi-équilibre; aux deux extrémités de la colonne de nitrobenzène dans le tube, immédiatement au-dessous de chacune des interfaces, il s'est formé deux tranches fines de solution de cations dans le nitrobenzène, dont chacune est pratiquement en équilibre de partage avec la solution aqueuse adjacente.

Plaçons-nous en pensée dans le cas où la pile fonctionne avec des solutions A et B *non-micellaires*, de concentrations comprises toutes deux dans le domaine de linéarité des courbes. Proposons-nous de faire passer une cation à longue chaîne, à travers le nitrobenzène, de la solution diluée A à la solution concentrée B; en même temps (condition de neutralité électrique) un anion quittera A et un anion apparaîtra en B, sa charge (e) étant transportée par un électron à travers le potentiomètre d'opposition (ΔV). L'énergie libre du système constitué par l'ensemble des solutions dans le tube augmente de $kT\, ln\, (a_{B^+}/a_{A^+}) + kT\, ln\, (a_{B^-}/a_{A^-})$, au prix d'un travail compensateur fourni à ce système sous forme d'un travail électrique $e\Delta V$.

Cas I (solutions dans l'eau pure) : à des dilutions suffisantes,

$$(a_{B^+}/a_{A^+}) = (a_{B^-}/a_{A^-}) = (c_B/c_A);$$
$$e\Delta V = 2kT\, ln\, (c_A/c_B).$$

Cas II (solutions dans KBr M/10) : (a_{B^-}/a_{A^-}) pratiquement égal à 1; à des dilutions suffisantes, $e\Delta V = kT\, ln\, (c_B/c_A)$.

Les deux expressions rendent compte des pentes observées dans chacun des cas.

On insiste sur le fait que l'interprétation proposée est une hypothèse de travail; elle soulève certaines difficultés qui ne sont pas encore parfaitement résolues.

Guastalla Jean. — **Recherches sur l'électro-adsorption.**

L'interprétation donnée à la pile de Beutner (*voir ci-dessus*) suppose qu'il peut exister des ions à longue chaîne dissous dans le nitrobenzène. S'il en est ainsi, on doit pouvoir déplacer ces ions à longue chaîne dans un champ électrique, les accumuler à l'interface ou les écarter de l'interface, et provoquer ainsi des changements de la tension interfaciale. C'est en effet ce que l'expérience a montré.

On superpose dans un cristallisoir du nitrobenzène et de l'eau, dans lesquels on a dissous une petite quantité d'un agent cationique à longue chaîne (bromure de cétyl-triméthyl ammonium); le corps dissous est à l'équilibre de partage entre les deux phases. Une différence de potentiel est appliquée entre une plaque de platine placée horizontalement dans la solution nitrobenzénique et un fil de platine plongé dans la solution aqueuse. La tension interfaciale est mesurée par la méthode de Wilhelmy, à l'aide d'une lame paraffinée suspendue à une balance de torsion (la lame paraffinée est mouillée préférentiellement par le nitrobenzène).

Dans une expérience, on a fait varier la différence de potentiel appliquée de — 6 volts à + 6 volts (au nitrobenzène) : la tension interfaciale est passée de 22 dynes/cm à 3 dynes/cm.

On peut encore mettre qualitativement l'électro-adsorption en évidence de la façon suivante. On dissout dans les phases une quantité beaucoup plus importante d'un agent cationique à longue chaîne, on superpose les phases sous faible épaisseur dans un cristallisoir assez large, et on applique, entre une boucle de platine placé dans la phase nitrobenzène et un fil de platine plongé dans la phase aqueuse, une différence de potentiel assez élevée (45 volts, pôle négatif au nitrobenzène). Sous l'effet du champ, les ions adsorbés quittent vivement l'interface au-dessus de la boucle de platine; on constate un brusque mouvement centripète de la couche interfaciale, visible par l'entraînement d'impuretés. Le mouvement de la couche a lieu en sens inverse (réadsorption) au moment où l'on cesse d'appliquer la différence de potentiel (*on projette le phénomène*).

Aucun effet de ce genre n'a lieu à l'interface eau-nitrobenzène en l'absence d'ions à longue chaîne dissous. Ce fait, et le rôle du champ dans le nitrobenzène, différencient les phénomènes décrits des phénomènes électro-capillaires classiques.

(*) Cf. R. B. Dean, O. Gatty et E. K. Rideal, *Trans. Farad. Soc.*, 1940, 36, 161.

Séance du 21 mars 1956.

Fuoss R. — **La conductibilité des électrolytes forts à la concentration non nulle.**

Le texte de cette conférence paraîtra dans le *Journal de Chimie Physique.*

Séance du 11 avril 1956.

Broser I. et Balkanski M. — **Diffusion, mobilité et vie moyenne des porteurs de charge dans les photo-semi-conducteurs.**

Lorsqu'on irradie un cristal semi-conducteur avec un rayonnement de courte longueur d'onde, ou un rayonnement corpusculaire de grande énergie, le nombre des porteurs de charge qui se déplacent librement change en général, entraînant l'apparition d'une photo-conductibilité. Naturellement le photo-semi conducteur est d'autant plus sensible que le rapport entre le photo-courant produit par une intensité de rayonnement donnée et le courant qui existe même en l'absence de rayonnement, lequel est produit par excitation thermique, est plus grand. Cet effet est donc particulièrement important lorsque la conductibilité due à l'excitation ther-

mique est faible et lorsque la mobilité et la vie moyenne des électrons ou des trous sont particulièrement élevées.

La vie moyenne des électrons dépend essentiellement de la nature et du nombre des défauts de structure, elle reste encore dans la plupart des cas une fonction de la densité d'excitation et de la température. L'équation $\frac{dn}{dt} = Z - \frac{n}{\tau_n}$ donne deux méthodes pour déterminer τ_n. On peut, ou bien suivre le déclin de la concentration des porteurs de charge ou déterminer τ_n directement à partir des valeurs stationnaires de n et de la densité d'irradiation.

Pour les cristaux très sensibles que nous avons étudiées, la vie moyenne des électrons (τ_n) varie entre 1 s et 10 ms suivant la nature du cristal, la température et l'intensité d'irradiation.

La détermination de la mobilité des électrons nécessite de recourir à une propriété magnétique des photo-semi-conducteurs, notamment à l'effet Hall. Par les mesures de l'effet Hall effectuées sur le CdS on trouve à la température ordinaire une mobilité de 200 cm²/volt/s environ. Cette valeur est indépendante de la densité d'excitation et de la concentration électronique. La mobilité des électrons dépend aussi très fortement de la température. D'après nos propres mesures et celles de Kroger pour une variation de température entre 25° et — 190° C la mobilité augmente dans le rapport de 1 à 7.

Pour la conductibilité et l'effet Hall, le nombre des trous ne joue aucun rôle. Il est donc exclu d'attendre de là une possibilité de déterminer la mobilité. Il existe cependant une propriété des semi-conducteurs, pour laquelle justement les porteurs de charge en minorité sont d'une signification décisive et à l'aide de laquelle on peut déterminer aussi bien la mobilité que la vie moyenne des trous. C'est la diffusion des porteurs de charge dans le domaine de la grande concentration dans la partie faiblement excitée de cristal dans laquelle la mobilité, en raison de la nécessité de la neutralité électrique, est donnée par les porteurs de charge dont le nombre est inférieur. La distribution spaciale des trous dans le cristal est régie par l'équation :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = Z - \frac{p}{\tau_p} + D_p \nabla^2 p$$

qui peut être résolue dans un certain nombre de cas particuliers.

Dans le cas stationnaire où $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, si une partie seulement du cristal est exposée à l'action de l'irradiation excitatrice, pour la partie irradiée du cristal nous avons :

$$\frac{p(x_0)}{p_0} = 1 - \frac{1}{2} e^{\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_p}}}$$

où $\sqrt{D_p \tau_p}$ est la longueur de la diffusion.

Pour la partie non irradiée, le terme Z est nul et nous avons

$$\frac{p(x_0)}{p_0} = \frac{1}{2} e^{-\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_p}}}$$

En traçant les courbes de la variation relative de la conductibilité en fonction de la distance sur le cristal en coordonnées semi-logarithmiques, on obtient tout de suite la longueur de diffusion. Dans le cristal de CdS que nous prenons comme exemple dans cette étude, nous obtenons des courbes expérimentales des valeurs pour la longueur de diffusion variant de 0,2 à 0,3 cm suivant la densité d'irradiation. La longueur de diffusion obtenue est d'autant plus petite que l'excitation est plus faible.

Dans le cas non stationnaire où le terme Z est nul, la distribution satisfait aux conditions $t = 0$, $p = 0$ pour $x = 0$

$$x = \pm \infty \quad p = 0 \qquad \text{et} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, t)dx = p_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}$$

et il est facile de voir que la fonction

$$p(x, t) = \frac{p_0}{\sqrt{4\pi D_p t}} e^{-\frac{x^2}{4 D_p t} - \frac{t}{\tau_p}}$$

est la solution du problème aux limites pour l'équation (1).

A l'aide de la méthode expérimentale que nous proposons qui consiste à mesurer le temps de transfert des trous dans la partie noire du cristal formés par une irradiation très courte. (1.10^{-4}s) en un point éloigné de l'emplacement des électrodes, en déplaçant la fente sur le cristal on peut obtenir sur l'écran de l'oscillographe un réseau complet de courbes. L'amplitude du maximum nous donne la concentration relative des porteurs de charges, alors que l'écart de l'emplacement du maximum par rapport à l'origine donne le temps de leur transfert. En comparant deux valeurs obtenues expérimentalement p_1 et p_2 et respectivement x_1 et x_2 on peut calculer la constante de diffusion qui, dans le cristal choisi, est $D_p = 61$ cm²/s. Dans le même exemple à t° = 70° C la vie moyenne des trous est $\tau_p = 1.10^{-3}$ s. L'équation d'Einstein $\mu_p = \frac{e}{kT} D_p$ permet de calculer d'autre part la mobilité des trous; après calcul nous avons $\mu_p = 2\,440$ cm²/s. Bien qu'assez proches de ceux obtenus pour le Ge, ces résultats sont étonnants pour le CdS. Les auteurs d'études théoriques sur les semi-conducteurs du genre CdS, ZnS, ont toujours admis que la mobilité des trous était inférieure à celle des électrons. Par contre, nous trouvons expérimentalement une mobilité 10 fois plus grande. Si nos mesures sont exactes, ce serait pour la première fois que l'on trouve une substance pour laquelle la mobilité des trous est plus grande que celle des électrons.

Toutes les autres conditions restant égales lorsqu'on passe de 20° à — 190° C on remarque une différence très nette dans le temps de transfert des porteurs de charge. A partir des résultats expérimentaux obtenus à — 190° C, on calcule une constante de diffusion $D_p^{-190°C} = 138$ cm²/s. La mobilité qui résulte d'après cette valeur est $\mu_p = 20\,000$ cm²/s et la vie moyenne est $\tau_p = 0{,}58.10^{-3}$ s.

On voit tout de suite qu'en connaissant D_p et τ_p on peut mmédiatement calculer la longueur de diffusion qui à 20° C est 0,25 cm et à — 190° C 0,28 cm.

Nous avons vu que, lorsqu'on passe de la température ordinaire à — 190° C, la mobilité des électrons mesurée par l'effet Hall varie dans le rapport de 1 à 7. Les valeurs obtenues pour la mobilité des trous à température ordinaire comparées à celles obtenues à — 190° C se trouvent dans le même rapport de 1 à 7. La variation même de la mobilité dans le sens prévu peut être considérée comme une confirmation du développement théorique et une justification de la méthode de mesure de la diffusion des trous.

CHANGEMENTS DE FORME DES MOLÉCULES AU COURS DE L'EXCITATION ÉLECTRONIQUE

Conférence faite devant la Société de Chimie Physique le 3 novembre 1955 (*)

par le Professeur C. K. INGOLD

de l'Université de Londres.

On me demande quelquefois quelles sont les raisons qui peuvent inciter un chimiste à s'intéresser aux spectres électroniques moléculaires. Je réponds qu'ils constituent la seule source d'information dont nous disposons pour les états moléculaires excités, et que ces états métastables ont un rôle fondamental à jouer dans la théorie physique des réactions chimiques. Cela ressort de ce qui suit.

Dans les molécules, tout comme dans les atomes, la distribution des électrons et leurs déplacements sont quantifiés. Mais comme, en général, les niveaux énergétiques des différents états stationnaires sont éloignés les uns des autres, la plupart des molécules restent, pendant toute leur durée de vie, dans un seul état, celui de plus faible énergie, que nous appelons état fondamental ou normal. Cependant, par le seul fait de leur existence, et même si la molécule n'occupe jamais aucun d'entre eux, tous les autres états, dits états excités, déterminent certaines propriétés de l'état normal, d'une importance capitale pour les réactions. En particulier, ils déterminent cet ensemble de propriétés de l'état normal que nous, les chimistes, nous désignons par le vocable de « polarisabilité ». Nous nommons ainsi l'aptitude du système à présenter des changements globaux et locaux dans la position et le mouvement des noyaux et électrons sous l'influence d'une déformation quelconque, macrophysique ou microchimique.

La nature des états excités détermine cette « polarisabilité généralisée » de l'état normal, puisque la position et le mouvement des électrons et des noyaux sont quantifiés, et, dans cette mesure, la polarisabilité est elle-même une propriété quantifiée. Une force de déformation ne peut pas, en termes de mécanique quantique, provoquer les mêmes déplacements des électrons qu'en termes de mécanique classique. Elle peut seulement provoquer la combinaison, avec la distribution et le mouvement initiaux, d'une composante de la distribution et du mouvement électronique appartenant à un ou plusieurs des états stationnaires autorisés. La grandeur de cette composante est fonction de l'intensité de la force de déformation. On peut représenter par l'image suivante l'influence des états excités inoccupés sur la polarisabilité de l'état normal occupé : ces états excités ouvrent certaines routes, nettement définies, plus ou moins larges, plus ou moins abruptes, où peuvent partiellement s'engager les électrons et les noyaux sous l'action des forces de déformation. Le point qu'ils y atteindront dépend de l'intensité des forces, ainsi que de la largeur et de la pente des routes. Il est clair qu'une molécule obligée d'utiliser ces seules possibilités de déformation est encore dans son état électronique normal, quand bien même cet état se serait modifié sous l'influence des forces de déformation : il a, en quelque sorte, *dissous* en lui-même un peu du caractère d'un ou plusieurs états électroniques excités. Si nous songeons au fait que les réactions chimiques sont des conséquences particulières des déformations provoquées dans certaines molécules par les forces dues à la présence d'autres molécules, nous comprenons immédiatement l'importance que présente, pour une théorie physique des réactions chimiques, la connaissance des états électroniques excités des espèces réagissantes. De tels états ont une durée de vie courte et les seuls renseignements que nous puissions avoir sur eux proviennent de la lumière absorbée ou émise par les molécules qui passent dans un de ces états ou en viennent.

Une nouvelle méthode d'étude spectroscopique des états moléculaires normaux et permanents s'introduisit, il y a 20 ans, peu après la découverte et l'isolement du deutérium : il s'agit de l'analyse comparée des spectres de bandes d'isomères isotopiques. Le benzène fut choisi comme base de première étude, et l'analyse porta sur les spectres infrarouge et Raman. On put ainsi obtenir une bonne description de la géométrie et de la mécanique interne de cette molécule.

Ce résultat satisfaisant suggéra que la comparaison

(*) Traduite par Mme Josette KAHANE.

spectrale des isomères optiques pourrait aussi servir à caractériser les états excités métastables des molécules à partir de leurs spectres électroniques. Il s'agissait d'un domaine où un nouvel effort était nécessaire. On avait décrit des dizaines de spectres de bandes électroniques discrets; mais aucun d'eux, sauf dans le cas de molécules diatomiques, ne put être suffisamment analysé pour permettre la description physique, raisonnablement précise, d'aucun état excité moléculaire. En 1940 nous avons achevé l'analyse du premier cas traité par ce procédé: il s'agissait d'étudier le premier état excité singulet du benzène, qui est à l'origine du système de bandes bien connu situé dans le proche U.V. On put caractériser complètement cet état excité en donnant les distances internucléaires, le système des forces internes et le type électronique.

Il peut sembler étrange que le premier cas, où des résultats aussi complets aient été obtenus par l'analyse d'un spectre électronique polyatomique, ait été celui d'une molécule à 12 atomes, celle de benzène, plutôt que celui d'une molécule plus simple, comme celle de l'eau ou du gaz carbonique. On peut en donner une raison. Dans le premier état excité singulet du benzène, l'orbite électronique aromatique, très stable, n'est pas entièrement détruite: elle est affaiblie, mais subsiste. Il en résulte que la molécule excitée ressemble exactement à la molécule normale et a, en particulier, exactement la même forme et presque les mêmes dimensions. Une telle similitude de géométrie entre les deux états qui se combinent rend le spectre plus simple et plus régulier, moins intéressant que d'autres pour l'interprétation des réactions benzéniques. Cependant, nous pouvons raisonnablement supposer qu'une telle conservation de la structure de base est quelque peu exceptionnelle et que, le plus souvent, d'importants changements de structure accompagnent l'excitation des électrons de valence, « piliers » de la structure. Les analyses des spectres électroniques polyatomiques, que l'on a tentées de faire, ont été trop souvent basées sur l'hypothèse incertaine de la conservation approximation de la structure stéréochimique; peut-être est-ce là une des raisons pour lesquelles l'interprétation de ces spectres n'a pu donner que si lentement de bons résultats. Quoiqu'il en soit, c'est lorsque la forme de la molécule se modifie que l'état excité peut déterminer une polarisabilité spécifique d'une importance particulièrement grande pour les réactions.

Il nous est apparu clairement, au Dr G. W. King et à moi-même, que l'étape suivante dans l'exploration des états excités inférieurs, en vue de l'interprétation des réactions, devait porter sur une molécule de moins grande stabilité interne que le benzène. Nous avons choisi l'acétylène pour sa simplicité relative. Son spectre d'absorption dans le proche U.V. avait été décrit de nombreuses fois, mais n'avait jamais été analysé avec succès. Le Dr King a enregistré ce spectre, ainsi que le spectre correspondant du dideutéroacétylène; il a tiré de leur analyse comparée une description complète et précise de l'état excité qui s'est avéré très différent, par sa forme et sa constitution, de l'état normal. C'est de ce travail

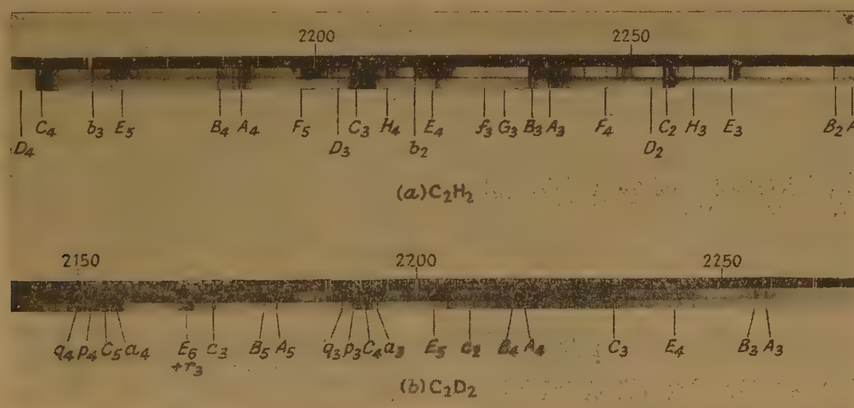


Fig. 1. — Fragments des spectres d'absorption de l'acétylène et du dideutéroacétylène.
(En haut) spectre de référence de l'arc au fer.
(Au milieu) spectre d'absorption du gaz à + 20° C.
(En bas) spectre d'absorption du gaz à — 78° C.

et d'analyse beaucoup plus facile que si l'excitation s'accompagnait d'une réorganisation totale du squelette de la molécule. Mais cette étroite similitude rend également cet état excité particulier beaucoup que je parlerai maintenant, en commençant par la description des observations expérimentales.

Pour les deux formes isotopiques de l'acétylène, C_2H_2 et C_2D_2, le système de bandes situé dans le proche

U.V., que l'on observe en absorption, débute, avec une faible intensité, vers 2 400 Å et se développe avec une intensité croissante jusqu'à 2 100 Å. A partir de cette longueur d'onde, il est recouvert par un autre système de bandes, situé principalement dans l'U.V. du vide. Jusqu'à cette zone de chevauchement, les spectres des deux acétylènes contiennent environ 100 bandes mesurables, mais disposées sans aucune régularité, comme le montrent nettement les deux fragments de spectres de la figure 1 (on a relevé pour chaque molécule les spectres correspondants à deux températures différentes). La molécule normale d'acétylène est linéaire. Si l'état excité l'était également, on devrait s'attendre à trouver, comme dans le cas des molécules diatomiques, une répétition d'un motif simple de bandes régulièrement espacées. Cette remarque suggère déjà la non-linéarité de l'état électronique excité.

Naturellement, le fait que le spectre soit formé d'un grand nombre de bandes indique qu'il existe, soit dans un soit dans les deux états qui entrent en combinaison une ou plusieurs vibrations excitées d'un nombre variable de quanta. Nous pouvons préciser à quel état électronique appartiennent ces quanta de vibration en étudiant l'influence de la température sur l'intensité des bandes. Par exemple, quelques bandes (bandes C) ne sont pas affaiblies quand on refroidit le gaz. D'autres, comme les bandes A et B, sont modérément affaiblies. D'autres encore, telles les bandes E et H subissent un affaiblissement plus considérable. Et les bandes F sont encore davantage affaiblies. Il existe deux autres classes de bandes encore plus sensibles à l'action de la température. La demi-douzaine de classes, dans lesquelles on peut ainsi ranger les bandes en fonction de leur sensibilité à la température, permet d'établir une distinction entre les différents niveaux de vibration de l'état électronique fondamental à partir desquels se font les transitions en absorption : ceux de ces niveaux qui correspondent à la plus grande énergie de vibration sont les plus dépeuplés par abaissement de la température, et l'intensité des bandes qui les font intervenir diminue donc fortement Nous pouvons ainsi séparer les vibrations, dont les fréquences nous sont données par les intervalles de bandes, en vibrations appartenant à l'état normal et vibrations appartenant à l'état excité.

Faisons maintenant quelques premières et brèves remarques sur la structure fine de rotation. La figure 2 montre un agrandissement d'une bande. A première vue, le schéma ressemble à l'un des deux schémas classiques que donnent les molécules diatomiques et que l'on s'attend à trouver dans le cas de toutes les molécules linéaires. Plus exactement, il ressemble au schéma obtenu lorsque, dans la transition, les électrons oscillent, non pas le long de l'axe intermédiaire, mais perpendiculairement à cet axe : il apparaît d'une part une branche R, d'autre part deux branches Q et P qui se chevauchent. Cependant,

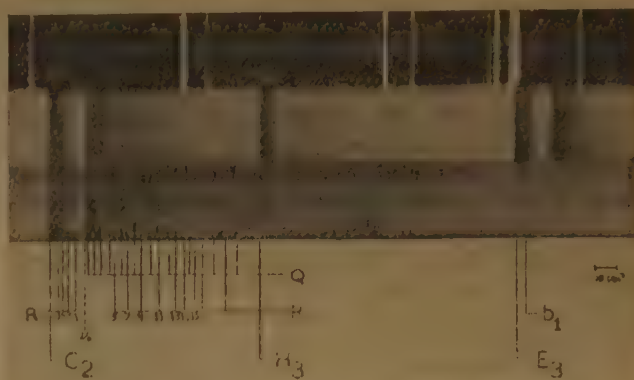


Fig. 2. — Spectre d'absorption de l'acétylène dans la région 2 255-2 270 Å.

(En haut) spectre de référence de l'arc au fer.
(Au milieu) spectre d'absorption du gaz à + 20° C.
(En bas) spectre d'absorption du gaz à — 78° C.
Les lignes de rotation sont désignées par les valeurs de J caractérisant les niveaux énergétiques de l'état électronique inférieur.

le schéma n'est pas aussi simple qu'il le paraît au premier abord. Si nous relevons la position des raies et si nous comparons les résultats de ces mesures aux formules classiques données pour les molécules linéaires, nous nous apercevons que les raies de la branche Q sont quelque peu trop espacées en comparaison de celles des branches P et R qui forment un tout cohérent. Il en résulte que nous devons attribuer deux constantes d'intervalle, au lieu d'une seule, à la bande totale. Ces constantes d'intervalle dépendent des grands moments d'inertie de la molécule; il doit par conséquent y avoir, pour l'acétylène à l'état excité, deux moments d'inertie de grande valeur, légèrement différents, correspondant aux deux grands moments d'inertie égaux de la molécule linéaire normale d'acétylène. L'acétylène à l'état excité ne peut donc être linéaire.

Examinons à nouveau, mais de façon plus précise, la structure d'ensemble du spectre. Pour éclaircir le problème, il vaut mieux commencer par faire une étude semi-quantitative, voire même qualitative, sans chercher à obtenir de valeurs précises ; les résultats quantitatifs viendront d'eux-mêmes dès que l'on aura résolu qualitativement le problème. Considérons tout d'abord les bandes indépendantes de la température ; elles forment une série de petits groupes, distants en gros de 1 000 cm^{-1} dans C_2H_2 et 800 cm^{-1} dans C_2D_2. Ces valeurs ne peuvent être qu'approchées ; en effet, chaque groupe contient deux ou trois bandes qui s'étalent sur une zone de l'ordre de 100 cm^{-1}; comme les différents groupes ne sont pas tous sem-

blables il est impossible de savoir à partir de quel point précis de chacun d'eux nous devons mesurer

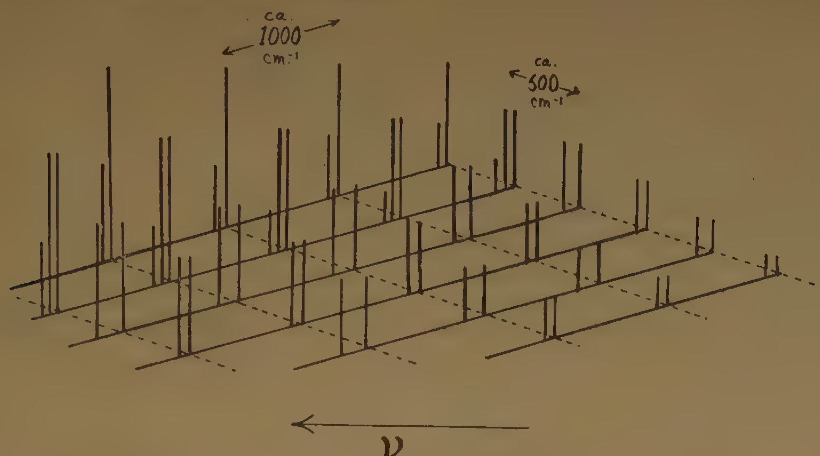


Fig. 3. — Schéma du « motif bi-dimensionnel » de bandes. Les premiers systèmes de bandes U.V. de C_2H_2 et C_2D_2 sont formés par la superposition de trois de ces motifs. Les lignes en trait plein relient les bandes dont les intensités ont même coefficient de température. La variation de l'intensité en fonction de la température va en augmentant quand on se déplace « vers l'avant » sur une ligne en traits pointillés. La présence d'un petit groupe de bandes au lieu d'une bande unique à chaque « nœud du réseau » est due à la rotation de la molécule : les « bandes » d'un tel groupe sont en réalité des sous-bandes, anormalement espacées.

les intervalles qui les séparent. Si nous procédons de façon analogue pour la classe suivante, plus sensible à l'influence de la température, nous trouvons que les bandes qui la constituent forment une progression analogue de petits groupes, séparés encore de 1 000 cm^{-1} environ pour C_2H_2 et 800 cm^{-1} pour C_2D_2; mais ces groupes sont décalés, par rapport à ceux de la classe précédente, d'environ 600 et 500 cm^{-1} respectivement vers les basses fréquences. La classe suivante, encore plus sensible à l'action de la température, a une constitution analogue et montre un nouveau déplacement d'environ 600 ou 500 cm^{-1} vers les basses fréquences. Et ainsi de suite pour toutes les autres classes de sensibilité à la température. Ainsi, si nous prenons une « vue d'avion » du spectre, au lieu d'une « vue au niveau du sol », nous voyons comme le montre la figure 3, que les bandes sont effectivement disposées en motif. Et ce « motif bi-dimensionnel » se répète une seconde et une troisième fois, en se déplaçant vers les hautes fréquences. Nous reviendrons plus tard sur les valeurs de ces déplacements dont nous n'avons pas encore parlé. On observe ainsi une superposition de trois motifs bi-dimensionnels.

L'interprétation du motif bi-dimensionnel est simple, si l'on ne tient pas compte de la complication introduite par le fait d'avoir en chaque point un groupe de bandes au lieu d'une bande unique. L'intervalle d'environ 600 cm^{-1} observé dans C_2H_2 entre les classes successives de sensibilité à la température doit correspondre, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, à une fréquence de vibration de l'état normal; et l'intervalle d'environ 1 000 cm^{-1} observé entre les groupes successifs de bandes appartenant à une même classe doit correspondre à une fréquence de vibration de l'état excité. Le diagramme d'énergie

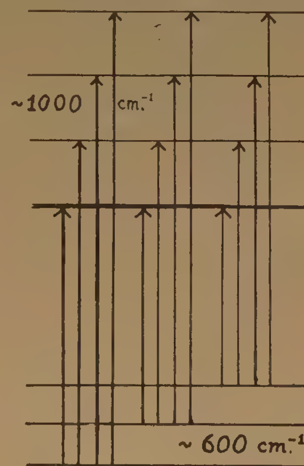


Fig. 4. — Diagramme énergétique correspondant à un motif bi-dimensionnel de groupes de bandes. Les lignes horizontales en traits épais représentent les énergies des états électroniques normal et excité, sans vibration. Les traits fins horizontaux correspondent aux énergies de ces états quand la vibration qui provoque la formation du « motif bi-dimensionnel » est excitée de 1, 2, ... quanta. Les intervalles entre niveaux d'énergie de vibration sont représentés à beaucoup plus grande échelle que l'intervalle entre niveaux purement électroniques. La vibration indiquée est la plus importante de celles qui entrent en jeu pour modifier la forme de la molécule : c'est une vibration *trans* de déformation dans l'état linéaire normal, de déformation et de valence dans l'état excité non linéaire *trans*. On a indiqué les vibrations qui correspondent, en absorption, aux quatre premiers groupes des trois premières classes dans lesquelles se rangent les bandes, d'après la variation de leur intensité avec la température.

est donc celui indiqué par la figure 4. Nous en concluons qu'il existe une vibration, de fréquence $\approx$ 600 cm^{-1} dans l'acétylène normal et $\approx$ 1 000 cm^{-1} dans l'acétylène excité, et dont *le nombre quantique d'excitation varie de quantités quelconques* dans le passage d'un état à l'autre. Or, le principe de Frank-Condon nous apprend que les seules vibrations qui puissent ainsi librement apparaître dans une transition électronique sont celles qu'il faut exciter pour faire passer la molécule de la forme qu'elle a dans un état à celle qu'elle possède dans l'autre. Par conséquent, si nous pouvons identifier la vibration responsable de la formation du motif bi-dimensionnel, nous savons quelle est la modification de forme subie par la molécule.

Cette identification est facile : les spectres infrarouge et Raman nous donnent les fréquences, à l'état normal, des 5 vibrations de l'acétylène et du dideutéro-acétylène. Nous voyons, d'après les valeurs rassemblées dans la figure 5, que l'on ne peut faire correspondre aux fréquences de l'état normal d'environ 600 cm^{-1} pour C_2H_2 et 500 cm^{-1} pour C_2H_2 que donne le spectre U.V., que la vibration *trans* de déformation, dont les fréquences fondamentales (c'est-à-dire les fréquences du premier quantum d'excitation) ont pour valeurs réelles : 613 cm^{-1} dans C_2H_2 et 511 cm^{-1} dans C_2D_2. Par conséquent le premier état électronique excité de l'acétylène doit être un état non linéaire *trans*.

1974	1742
3372	2702
3282	2439
613	511
[illegible]	[illegible]

Fig. 5. — Fréquences fondamentales de l'état normal de C_2H_2 et C_2D_2. On voit que seule la vibration *trans* de déformation (2e à partir du bas) peut être à l'origine du motif bi-dimensionnel de groupes de bandes que l'on observe dans le spectre d'absorption U.V.

Ce résultat acquis, il est facile d'arriver à des conclusions quantitatives. Revenons, de façon plus précise, sur la structure fine de rotation. N'oublions pas que le modèle gauche *trans* montre qualitativement qu'il doit exister, à cause de la légèreté relative de l'hydrogène, un axe de très faible moment d'inertie (axe *a* de la fig. 6). La rotation autour de cet axe est particulièrement rapide et le quantum d'énergie correspondant est de valeur particulièrement grande. Les rotations autour des deux axes de grand moment d'inertie (axes *b* et *c* de la fig. 6) sont lentes; les quanta d'énergie correspondant sont légèrement

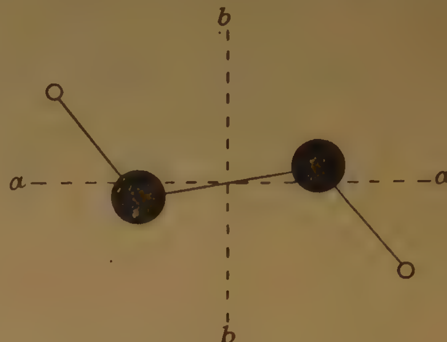


Fig. 6. — Schéma de la structure métastable non linéaire *trans* de C_2H_2, montrant les positions des axes d'inertie. On a représenté uniquement les axes *a* et *b*; l'axe *c* leur est perpendiculaire. Le moment d'inertie autour de *a* est beaucoup plus faible que ceux autour de *b* et *c*; il en résulte que les fréquences et les quanta d'énergie de la rotation autour de *a* ont des valeurs beaucoup plus grandes que ceux des rotations autour de *b* et *c*. La présence simultanée de quanta d'énergie de rotation de grandes et petites valeurs provoque la séparation des lignes d'une bande complète en groupes distincts, dont chacun présente l'aspect d'une bande, quoiqu'il ne soit en fait qu'une sous-bande. C'est ce qui explique qu'il existe dans notre spectre des « groupes de bandes » là où ne devrait se trouver qu'une bande unique. Pour C_2H_2, les valeurs des moments d'inertie sont $10^{40} I_a = 2{,}24$; $10^{40} I_b = 24{,}83$; $10^{40} I_c = 27{,}09$ g.cm². Le fait que la somme des deux premiers soit presque égale au troisième montre que la molécule est plane. En utilisant les valeurs analogues trouvées pour C_2D_2, nous pouvons obtenir la forme exacte de la molécule excitée.

différents et ont des valeurs beaucoup plus faibles que le quantum d'énergie de rotation autour de *a*. Cette différence entre les ordres de grandeur des quanta d'énergie de rotation provoque une séparation en plusieurs « paquets » des raies qui forment une bande complète. Chacun de ces paquets, quoi qu'il ne soit, de par son origine, qu'une partie de bande, une « sous-bande », a l'aspect d'une bande complète avec branches P, Q, R. C'est l'explication de ce que nous avons appelé les « groupes de bandes ». Les intervalles entre les bandes d'un tel groupe mesurent le quantum d'énergie de rotation de valeur élevée; les intervalles entre les lignes des branches P et R d'une part, de la branche Q d'autre part, donnent la valeur des quanta de faible énergie de rotation.

Nous obtenons donc les trois moments d'inertie de la molécule excitée. Les données ainsi obtenues pour C_2H_2 et C_2D_2 permettent de préciser quantitativement la forme de la molécule. On trouve que la molécule est exactement plane, de forme gauche

trans, et possède un centre de symétrie. Le tableau I fournit les valeurs des distances et angles de liaison; il permet, en même temps, de faire une comparaison avec les données géométriques connues pour la molécule normale. On voit que l'excitation produit une modification angulaire importante de 180° à 120°, en même temps qu'un allongement considérable de la liaison C-C et une faible élongation des deux liaisons C-H.

TABLEAU I

Constantes géométriques de l'acétylène normal et excité.

	Normal	Excité
Distance CC (Å)	1,208	1,385
Distance CH (Å)	1,058	1,08
Angle CCH	180°	120°,2

Considérons maintenant les caractéristiques mécaniques de l'état excité. L'analyse rotationnelle permet, entre autres, de savoir à partir de quelle origine nous devons mesurer les intervalles entre les groupes de bandes pour ne faire entrer aucune valeur d'énergie de rotation dans la détermination de l'énergie de vibration. En opérant ainsi, on trouve que les fréquences de la vibration *trans* de déformation pour l'état normal correspondent exactement aux valeurs connues : 613 cm^{-1} et 511 cm^{-1} pour C_2H_2 et C_2D_2 respectivement. De la même manière, nous pouvons obtenir les fréquences exactes, dans l'état excité, de cette vibration de distorsion et élongation. Nous avons remarqué qu'au cours de l'excitation il y a allongement des liaisons CC et CH; cela signifie que, pour obtenir cette modification de structure, il faut nécessairement qu'au mouvement prépondérant de déformation se superposent en partie la vibration, de valence CC et la vibration symétrique de valence CH. Nous avons indiqué que le motif bi-dimensionnel qui provient lui-même de l'excitation de nombreux quanta de la vibration de déformation, se trouve répété dans le spectre à des intervalles correspondant à un quantum de deux autres vibrations de l'état excité. Ces déplacements nous donnent les fréquences, à l'état excité, de la vibration CC et de la vibration symétrique d'élongation CH. Ces valeurs, ainsi que celle de la fréquence de déformation, obtenues simultanément pour C_2H_2 et C_2D_2, permettent de calculer un système de forces internes pour la molécule excitée. Le tableau II montre les constantes élastiques de l'état excité, calculées d'après les procédés habituels des constantes de forces d'élongation des liaisons et de déformation des angles de valence et permet de les comparer avec les constantes correspondantes de l'état normal. Nous voyons que, dans l'état excité, les liaisons sont plus faciles à étirer, mais beaucoup plus difficiles à couder que dans l'état normal.

TABLEAU II

Constantes élastiques de l'acétylène normal et excité.

	Normal	Excité	
Élongation CC	15,8	7,2	$\times 10^5$ dyne/cm
Élongation CH	6,0	5,1	$\times 10^5$ dyne/cm
Déformation CCH	1,0	8,5	$\times 10^{12}$ dyne-cm/rad.

Nous devons enfin déterminer la structure électronique de l'état excité. Le fait que les angles de liaison se trouvent réduits à 120° montre déjà que la liaison σ (ou l'hybridation σ) a subi une transformation complète du type acétylénique en type éthylénique ou benzénique. Il en résulte que l'une des deux orbitales π de la triple liaison initiale doit avoir complètement disparu et que deux orbitales électroniques non liées sont apparues. Les deux électrons de l'orbitale disparue se sont placés sur ces orbitales électroniques non liées; mais il reste encore deux places libres et il peut y avoir excitation d'un électron de l'orbitale π subsistante. Les formes de bandes montrent que tel est bien le mécanisme de passage de la molécule de l'état électronique normal à l'état électronique excité le plus bas. La présence des trois branches implique que les électrons oscillent transversalement à la ligne des noyaux dans l'état normal, et transversalement au plan des noyaux dans l'état excité. Cela signifie que, dans le passage à l'état excité, un électron quitte l'orbitale π pour laquelle le plan de la molécule est plan nodal et vient occuper une orbitale de type σ pour laquelle ce plan n'est plus plan nodal. Nous obtenons ainsi la représentation suivante de la molécule excitée (fig. 7) : hybridation de type éthylénique, mais liaisons CC à 3 électrons, atomes d'hydrogène en position *trans*, et

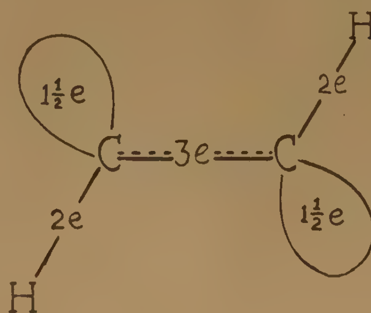


Fig. 7. — Schéma de la stéréochimie et de la structure électronique du premier état excité de C_2H_2. La stéréochimie est celle de l'éthylène dont deux atomes d'hydrogène en position *trans* ont été enlevés. La liaison C-C est une liaison à 3 électrons comme dans le benzène normal. Les liaisons C-H sont des liaisons à 2 électrons formées à partir d'orbitales trigonales du carbone comme dans l'éthylène ou le benzène normal. Les 3 électrons restants sont essentiellement non liés (c'est-à-dire non-liants) et se partagent également entre 2 orbitales trigonales fixées sur le carbone et en position *trans*.

1 1/2 électrons non liés sur chaque carbone, en position *trans*.

C'est là une molécule excitée. La molécule normale la plus simple dont les liaisons CC et CH ont des constitutions électroniques analogues à celles des liaisons de l'acétylène excité est la molécule de benzène. Il est par conséquent intéressant de comparer les constantes géométriques et mécaniques du benzène normal et de l'acétylène excité. Comme le montre le tableau III, ces constantes sont presque les mêmes; compte tenu de la précision des modèles moléculaires, on peut même les considérer comme identiques. Ainsi l'état excité non linéaire *trans* de l'acétylène, mis à part le fait qu'il s'agit de la forme *trans* et non du stéréoisomère *cis*, est tout à fait analogue à un tiers de noyau benzénique. Il y aurait analogie parfaite entre le stéréoisomère *cis* et le tiers de cycle benzénique.

TABLEAU III

Constantes géométriques et mécaniques du benzène normal et de l'acétylène excité.

	Benzène normal	Acétylène excité
Dimensions.		
CC (Å)	1,39	1,385
CH (Å)	1,08	1,08
<	120°,0	120°,2
Constantes de force.		
CC (dyne/cm)	$7,6 \times 10^5$	$7,2 \times 10^5$
CH(dyne/cm)	$5,1 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$
< (dyne-cm/rad)	$8,0 \times 10^{-12}$	$8,5 \times 10^{-12}$

J'ai discuté un peu longuement le cas de l'acétylène métastable, de structure non-linéaire *trans*, parce qu'il est un des rares états métastables que l'on ait pu caractériser quantitativement et qui est d'un intérêt capital pour cette direction d'étude encore toute nouvelle des facteurs de la « polarisabilité » moléculaire, au sens généralisé du mot. L'état non-linéaire *trans* étant l'état excité de plus faible énergie, nous pouvons prévoir que, lorsqu'un réactif électrophile s'approchera de la molécule normale d'acétylène, les électrons actifs de celle-ci auront une tendance très nette à se placer en position *trans* : pour reprendre les termes de notre métaphore, cette « route » n'est pas très escarpée. Quoiqu'il reste encore de nombreux points de détail à compléter, nous pouvons rattacher ce résultat à notre étude au phénomène général et bien connu d'addition *trans* que présentent les composés acétyléniques.

Mais la liaison acétylénique doit posséder également une forme de polarisabilité qui fasse apparaître des centres actifs en position *cis*, puisqu'il se trouve des cas, tel celui de la synthèse de DIELS-ALDER, où la réaction *trans* est stériquement impossible. Une telle polarisabilité doit apparaître sous l'influence d'un état excité non linéaire *cis*; c'est la principale raison que nous avons de supposer l'existence d'une forme métastable non-linéaire *cis* de l'acétylène. Le spectre qui lui correspond pourrait se situer dans la région de l'U.V. du vide qui n'a pas encore été soumise à une étude critique.

Jusqu'à présent, il n'existe qu'une seule autre molécule polyatomique pour laquelle on ait fait une description physique quantitative de l'état excité. C'est la molécule de formaldéhyde. Son premier état excité singulet apparaît foncièrement différent de l'état normal au point de vue stéréochimique. Le système de bandes qui lui correspond se situe autour de 3 500 Å et est connu à la fois en absorption et émission. Le Dr A. D. WALSH en a donné les grandes lignes de l'analyse en 1953; il s'est rendu compte que l'état excité du formaldéhyde devait être pyramidal, que cette pyramide était sans doute plus aplatie que celle de l'ammoniac à l'état normal, et que, comme dans le cas de l'ammoniac normal, on pouvait expliquer certains dédoublements du spectre par des inversions spontanées de la pyramide. Le Dr J. C. BRAND a développé quantitativement cette analyse; une publication complète de son travail est actuellement en cours, mais une note préliminaire a paru il y a quelques mois. Il a étudié les spectres de H_2CO, HDCO et D_2CO et a fait une analyse comparée convaincante de la structure de vibration du système

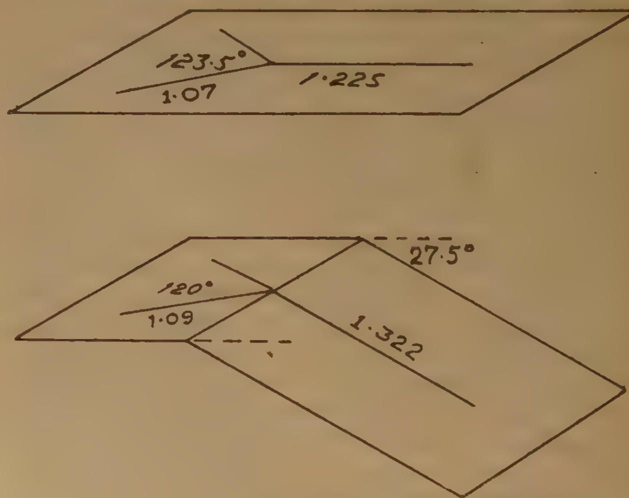


Fig. 8. — Géométrie de l'état normal (en haut) et du premier état excité (en bas) du formaldéhyde. La molécule normale est plane. La liaison CO de la molécule excitée fait un angle avec le plan du groupement CH_2 et se trouve considérablement allongée.

de bandes, ainsi que de la structure rotationnelle des bandes. Il a pu caractériser complètement la géométrie de l'état excité et déterminer en partie le système de forces correspondant. Son travail a ainsi confirmé les hypothèses de WALSH sur la

structure électronique de l'état excité et le dédoublement spectral provoqué par l'inversion stéréochimique.

Les caractéristiques de l'état excité sont indiquées sur la figure 8 et y sont comparées à celles de l'état normal. Au cours de la formation de l'état excité, il se produit un faible allongement des liaisons CH qui se rapprochent légèrement l'une de l'autre, tandis que la liaison CO subit une modification importante avec allongement de 0,1 Å et formation d'un angle de 27,5° avec le plan CH_2.

Le système de forces que BRAND a partiellement évalué montre que l'on peut étirer plus facilement la liaison CO à l'état excité qu'à l'état normal et que, d'autre part, les angles de liaison peuvent être plus facilement accrus dans l'état excité.

La constitution électronique de l'état excité est plus facile à décrire par approximations successives. Nous supposerons tout d'abord que, dans l'excitation, la structure de la liaison σ passe nettement du type trigonal au type tétraédrique; il y a rupture totale de l'orbitale π liante et apparition de deux orbitales non liantes, à savoir, une orbitale $2p$ sur l'oxygène et une orbitale tétraédrique sur le carbone, comme le montre la figure 9. La nouvelle orbitale non-liante

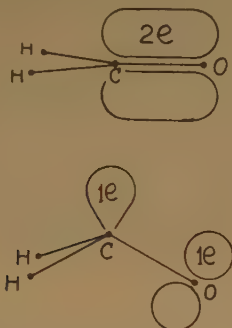


Fig. 9. — Représentation schématique (exagérée) du changement de structure électronique subi par la molécule de formaldéhyde dans le passage au premier état excité. Les 2 électrons de l'orbitale π liante de l'état normal (en haut) vont chacun dans une des deux orbitales approximativement non liantes de l'état excité (en bas). En seconde approximation, ces centres à un électron interagissent pour donner une faible liaison, non représentée sur le schéma.

sur l'oxygène est la plus stable des deux; si nous y plaçons les deux électrons π initiaux, nous obtenons l'état non plan normal, installé sous cette forme géométrique. Si nous laissons maintenant un de ces électrons passer sur l'orbitale non liante, moins stable, du carbone, nous obtenons, en première approximation, l'état excité le plus bas, dont la configuration la plus stable est effectivement de forme pyramidale.

La représentation du formaldéhyde excité, que donne la figure 9, est en réalité celle d'une molécule normale d'alcool méthylique dont on a enlevé adiabatiquement deux atomes d'hydrogène tout en la maintenant dans sa forme primitive. Si telle était la représentation exacte de l'état excité, le changement de forme subi par la molécule de formaldéhyde au cours de l'excitation devrait être deux fois plus important que celui observé. La liaison CO passerait de 1,22 Å à 1,42 Å et non 1,32 Å et l'angle avec le plan CH_2 serait de 55° et non de 27°5. Il faut en conclure que les deux électrons π initiaux qui se séparent au cours de l'excitation (ou encore qui pourraient apparaître séparément, par exemple par déshydrogénation de l'alcool méthylique) ne restent pas exclusivement localisés, l'un sur le carbone, l'autre sur l'oxygène. Il y a interaction partielle de chacun d'eux et du noyau auquel l'autre est fixé de façon prépondérante, si bien qu'il apparaît une faible liaison entre ces deux électrons. Il en résulte un aplatissement de la pyramide, qui facilite l'inversion. L'état excité est ainsi stabilisé et revêt une importance particulière pour la théorie de la réduction et de l'oxydation des composés carbonylés.

Il existe encore quelques cas où l'on sait, même si l'on ne possède pas de description quantitative de l'état supérieur, que la photoexcitation s'accompagne d'une importante modification stéréochimique. En 1938, le Dr W. C. PRICE et Miss D. SIMPSON ont émis l'hypothèse que quelques uns des états excités du sulfure de carbone sont non-linéaires, et, en 1941, le Dr R. S. MULLIKEN a mis en évidence ce fait pour le premier état excité; il est impossible d'expliquer autrement la grande complexité du système de bandes. Le Dr HERZBERG m'a autorisé à mentionner, avant que l'étude ne soit achevée, les résultats détenus par le Dr K. K. INNES et lui-même pour l'acide cyanhydrique. La non-linéarité de l'état excité a été mise en évidence et l'étude quantitative est actuellement en cours.

Si le nombre des états polyatomiques métastables décrits quantitativement est encore faible, il faut remarquer que les molécules qui ont été ou sont actuellement étudiées de cette façon sont les prototypes de familles importantes. Nous disposons donc déjà d'une base expérimentale remarquable pour affirmer que les changements de constitution et de forme des molécules sont la règle et non l'exception dans les excitations électroniques de faible énergie, Les chimistes trouveront dans ces résultats les débuts d'un nouveau domaine de la stéréochimie, celui des états excités; ils espèrent l'utiliser pour jeter les bases d'une théorie meilleure que celle dont nous disposons actuellement pour les mécanismes stériques et électroniques des réactions organiques.

N° 61. — ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DU MECANISME DE PRODUCTION ET DE DISPARITION DES RADICAUX LIBRES MÉTHYLE A LA SURFACE DES MÉTAUX

par Pierre LE GOFF et Maurice LETORT

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries chimiques, Faculté des Sciences, Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le 22.4.56.*)

SOMMAIRE

On étudie la décomposition sur ruban métallique de vapeurs à très basse pression et en régime dynamique. Les substances étudiées (iodure de méthyle, plombtétraméthyle, peroxyde de dibutyle tertiaire) ont été choisies pour leur aptitude, connue, à donner naissance à des radicaux libres CH_3. Un spectromètre de masse relié à la chambre de réaction procède à l'analyse immédiate des radicaux formés dans les processus *primaires* de ces décompositions et permet de suivre les réactions qu'ils subissent sur les parois de l'enceinte. Pour *chacun* de ces trois gaz, la *vitesse absolue* de décomposition et la *nature* des produits formés sont *les mêmes*, sur platine, sur nickel et sur tungstène jusqu'à 1 500° K environ, ce qui s'explique par le fait que ces métaux se recouvrent d'une couche de carbone. Mais à plus de 1 500 °K, le carbone peut diffuser dans le tungstène, ce qui entraîne une modification totale du mécanisme réactionnel : les molécules heurtant le métal nu, se décomposent en donnant immédiatement naissance à des molécules simples et stables (H_2, CO); il ne se forme plus de radicaux libres.

Pour l'iodure de méthyle, le processus primaire de décomposition *sur la couche carbonée* est simplement : $ICH_3 \rightarrow I + CH_3$; il est par contre plus compliqué pour le plomb-tétraméthyle et le peroxyde de dibutyle tertiaire car dans ces deux cas on détecte, en plus de CH_3, des radicaux « lourds » issus de la molécule originelle par arrachement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène; dans le peroxyde étudié, la liaison peroxydique ne semble pas se rompre plus aisément que les autres liaisons intramoléculaires.

Les réactions que subissent les radicaux CH_3 au contact de la paroi métallique dépendent essentiellement de la nature du film qui y est adsorbé, la nature de ce film étant elle-même conditionnée par la composition de la phase gazeuse; il est donc difficile d'accorder une signification propre à la notion de « durée de vie d'un radical libre » utilisée par quelques auteurs dans l'interprétation des résultats obtenus par la technique des « miroirs » de Paneth-Rice.

Nous avons déjà insisté ([11]) sur les difficultés rencontrées dans la recherche du mécanisme fondamental des réactions gazeuses *hétérogènes* et en particulier dans l'identification des particules (atomes, radicaux libres) formées au cours des processus *primaires* de ces réactions. Pour éliminer la majorité des phénomènes perturbateurs il convient d'opérer en régime dynamique et à très basse pression, (10^{-4} mm Hg). Dans ces conditions, les radicaux libres issus des réactions primaires sur le solide réactif vont heurter les parois de l'enceinte, et les réactions qui résultent de ces chocs sont les seuls phénomènes parasites à considérer; on ne peut, sans doute, se passer de parois ni éliminer ces chocs mais il est heureusement possible d'évaluer quantitativement leur influence sur le mécanisme réactionnel global, grâce à une méthode de calcul développée dans des mémoires précédents ([9, 10, 11]).

Ces conditions opératoires sévères n'ont guère été utilisées ([1, 2, 3]); elles nécessitent en effet l'utilisation d'un spectromètre de masse comme appareil analyseur ainsi qu'un montage spécial pour recueillir, dans la chambre d'ionisation du spectromètre, une fraction mesurable du nombre de radicaux libres produits dans le réacteur.

I. — TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Le montage utilisé dans ce travail et la théorie de son fonctionnement ont déjà été décrits ([11]); on se contentera d'en rappeler les principes.

Le gaz X (de masse moléculaire X) dont on étudie la décomposition, traverse à grand débit (5 l/s) et basse pression (10^{-5} mm Hg) une enceinte contenant un ruban métallique de S cm² d'aire géométrique. Les analyses de gaz sont effectuées par un spectromètre de masse dont la chambre d'ionisation n'est séparée du réacteur que par une grille à larges mailles. En absence de réaction sur le ruban, la concentration de la substance X dans le réacteur prend une valeur $^0[X]$ déterminée par le régime stationnaire d'écoulement du gaz. La présence d'une réaction chimique sur le ruban entraîne une diminution de cette concentration de $^0[X]$ à $[X]$; le rapport $u = [X]/^0[X]$ se mesure directement par la

variation d'intensité du « pic-parent » du spectre de masse de X, c'est-à-dire de l'ion qui est formé par simple arrachement d'un électron à la molécule X. Le rendement de choc b_1 de la décomposition sur le ruban est donné par la relation :

$$b_1 = \frac{1-u}{\nu_m u} \qquad (1)$$

ν_m est un paramètre caractéristique de la forme du réacteur, qui sera défini plus loin, et dont l'expression numérique est ici : $\nu_m = 1{,}33$.S.

Désignons par Y_1 les particules, stables ou non, formées dans ce processus primaire de décomposition S'il s'agit par exemple d'atomes ou de radicaux libres, ils peuvent se recombiner au cours de chocs sur les parois, en donnant naissance à de nouvelles molécules Y_3, qui peuvent elles-mêmes se décomposer au cours de chocs ultérieurs sur le ruban, etc... comme le schématise la figure 1; les concentrations

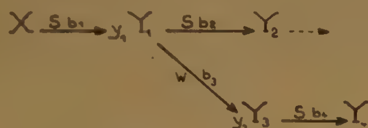


Fig. 1. — Chaque molécule X introduite dans le réacteur (par exemple, de l'iodure de méthyle) se décompose, avec un rendement b_1, au cours d'un choc sur le ruban chauffé S; elle donne ainsi naissance à y_1 particules Y_1 (par ex. : un radical CH_3). Ce radical réagit avec une rendement b_3 au cours d'un choc sur la paroi W, en donnant y_3 particules Y_3 (par ex. : 1/2 molécule d'éthane). Mais le radical Y_1 peut également réagir, avec un rendement b_2, au cours d'un choc sur le ruban S, en donnant des particules Y_2 (par ex. des atomes d'hydrogène), etc.

des substances Y_1 et Y_3 dans le réacteur, sont alors respectivement :

$$\frac{[Y_1]}{{}^0[X]} = \frac{y_1 q_x}{q_{y_1}} \cdot \frac{\nu_m b_1}{(1+\nu_m b_1)(1+\nu_m b_2+\nu'_m b_3)} \qquad (2)$$

$$\frac{[Y_3]}{[Y_1]} = \frac{y_3 q_{y_1}}{q_{y_3}} \cdot \frac{\nu'_m b_3}{1+\nu_m b_4} \qquad (3)$$

b_1, b_2 b_3 b_4 sont les rendements de choc des divers processus élémentaires; y_1 et y_3 sont des coefficients stoechiométriques; q_x q_{y1} q_{y3} sont les valeurs, pour chaque substance, de la section efficace de pompage dans le réacteur (sauf mention spéciale, dans les raisonnements qui suivent, nous les supposerons toutes égales comme il est d'usage de le faire); ν_m et ν'_m sont les nombres moyens de chocs que subit une molécule, respectivement sur le ruban et sur la paroi, au cours de sa traverseé du réacteur et en absence de réaction.

Comme on l'a montré précédemment ([11]) les relations (2), (3) (ainsi que d'autres relations analogues) permettent généralement de calculer les rendements de choc des divers processus élémentaires, à partir de la mesure des concentrations de *tous* les composés formés : Y_1, Y_2, Y_3 etc..; mais cette mesure n'est pas toujours possible. Soit $J(m^+)$ l'intensité mesurée pour le pic de masse m quand le ruban est porté à la température T; par analogie avec la grandeur « u » nous définirons la variation $v(m)$ d'intensité du pic m par $v(m) = J(m^+)/{}^0J(m^+)$. Dans le cas simple où ce pic ne reçoit de contribution que des spectres des deux substances X et Y, la concentration de Y se déduira de $v(m)$ par la relation :

$$\frac{[Y]}{{}^0[X]} = \frac{j(m^+, X)}{j(m^+, Y)}\,(v(m) - u) \qquad (4)$$

Cette détermination suppose évidemment que l'on connaisse le rapport des « sensibilités » $j(m^+, Y)/j(m^+, X)$ des substances Y et X au pic m, c'est-à-dire le rapport des intensités de ce pic dues à une même concentration de chaque gaz. C'est cet étalonnage qui constitue la principale difficulté du dosage des radicaux libres par spectrométrie de masse.

II. — CONDITIONS DE FORMATION DE RADICAUX LIBRES SUR LE RUBAN

Le rôle de la carburation superficielle du tungstène.

On a montré précédemment que ([13] et [14]), dans les conditions de ces expériences, la décomposition de l'acétaldéhyde, de l'acétone, de l'acétylène, devient mesurable vers 1 300° K et presque complète à partir de 1 700° K. Les molécules se décomposent totalement en donnant naissance à du carbone (qui se dissout dans le métal) et à des gaz stables et simples comme CO et H_2; *on n'a jamais détecté de radicaux libres* ni aucun autre composé intermédiaire. L'étude détaillée de ces réactions a permis de proposer le mécanisme suivant :

Chaque fois qu'une molécule vient heurter le tungstène nu, elle se décompose complètement et le rendement de choc est pratiquement égal à un; ce rendement de choc est au contraire très faible (et non mesurable) lors des chocs de molécules sur la surface occupée par du carbone (ou du carbure de tungstène?). La fraction de surface θ_c occupée par cette couche carbonée dépend, à chaque température, de la compétition entre la réaction de décomposition du gaz (qui apporte du carbone) et la diffusion du carbone dans le tungstène (qui l'élimine de la surface vers l'intérieur). Au-dessus de 1 700° K la la surface de tungstène se dénude perpétuellement

($\theta_c \neq 0$), alors qu'en dessous de 1 300° K elle reste très chargée en carbone ($\theta_c \neq 1$) (*).

La variation de vitesse de décomposition observée entre 1 300 et 1 700° K serait donc *uniquement* due à la variation avec la température de la vitesse de diffusion du carbone dans le tungstène et non pas à des augmentations des rendements de choc sur l'une ou l'autre des fractions de surface.

Le mécanisme ci-dessus est donc principalement basé sur le fait que des molécules telles que celles d'acétyldéhyde rebondissent sans réagir lors des chocs sur la couche carbonée. Tout se passe comme si les molécules n'avaient pas le temps de « s'accommoder », c'est-à-dire d'acquérir, au cours de l'adsorption-désorption rapide qui constitue le choc, une énergie suffisante pour rompre leurs liaisons (voir [13, 16]). On pouvait par contre penser que dans le cas de substances moins stables, telles que des peroxydes, des composés organo-métalliques ou des iodures organiques, un plus faible apport d'énergie pourrait suffire à rompre les liaisons les plus faibles; de fait, le peroxyde de dibutyle tertiaire, le plombtétraméthyle et l'iodure de méthyle, étudiés dans les mêmes conditions expérimentales que l'acétaldéhyde, *commencent à se décomposer à des températures bien inférieures*, c'est-à-dire dans des conditions telles que la croûte carbonée recouvre la majeure partie de la surface de tungstène.

Mais le résultat le plus significatif de ces expériences est le suivant :

En dessous de 1 500° K, ces trois substances se décomposent en donnant naissance à divers composés intermédiaires, atomes et radicaux libres, dont on précisera la nature plus loin.

A partir de 1 500-1 700° K, les concentrations de ces produits intermédiaires diminuent rapidement tandis que celles des produits stables (CO, H_2) augmentent considérablement (phénomène qualitativement illustré par la figure 2).

Il est tout à fait remarquable que cette soudaine disparition des radicaux libres ait précisément lieu dans le domaine de température *où la vitesse de diffusion du carbone dans le tungstène devient suffisante pour assurer le perpétuel dénudement de la surface.*

Ce phénomène conduit à formuler l'hypothèse suivante (qui sera appuyée par les divers arguments développés à la suite) :

Les chocs de ces molécules peu stables sur la surface du tungstène qui reste *nue*, donnent lieu, comme pour l'acétaldéhyde, à une décomposition totale avec formation de carbone et de gaz stables (CO, H_2).

(*) Du fait des très basses pressions de gaz utilisées la quantité de carbone déposée sur le tungstène reste très faible en valeur absolue et, dans toutes nos expériences, le titre *moyen* de carbone dans le ruban est inférieur à 1 % en poids.

Les chocs sur la fraction de surface recouverte de carbone, donnent naissance à des composés intermédiaires (radicaux libres) avec un rendement de choc qui dépend de la température.

Phénomènes d'hystérèse sur tungstène.

La figure 3 présente les variations en fonction de la température du ruban, d'un certain nombre de pics du spectre de masse de l'iodure de méthyle; la décomposition est effectuée dans un réacteur pour lequel le nombre moyen de chocs ν_m est égal à 3. Les figures 5 et 6 donnent de même, avec deux échelles, différentes, quelques résultats sur la décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire (en abrégé PDBT), avec $\nu_m = 1,2$. Toutes ces valeurs ont été obtenues en élevant *très progressivement* la température du ruban : c'est le mode opératoire appelé « régime d'équilibre *stationnaire* » dans les expériences de décomposition de l'acétaldéhyde ([14]).

Quant au contraire, après un « flash » à plus de 1 700° K, on amène le ruban à une température

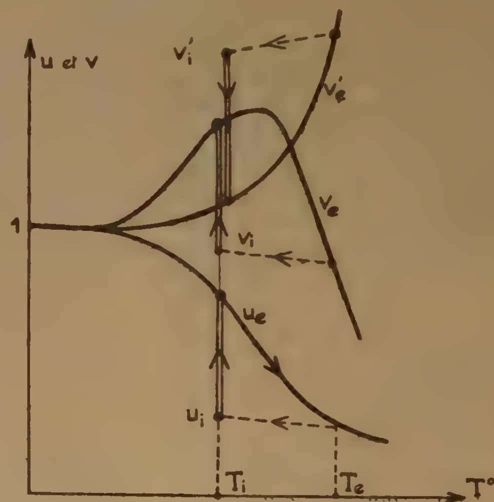


Fig. 2. — Représentation schématique des résultats expérimentaux :

La courbe u_e représente l'intensité relative du pic-parent du spectre de masse de la substance décomposée.

Les courbes v_e sont les intensités relatives des pics recevant une contribution des spectres des substances intermédiaires (radicaux libres); les concentrations de ces substances sont proportionnelles aux différences ($v_e - u_e$).

Les courbes v'_e sont les intensités relatives des pics recevant une contribution des spectres des gaz stables (CO, H_2), et les concentrations de ces gaz sont proportionnelles à ($v'_e - u_e$).

inférieure (1 300° K) par exemple il apparaît ici, comme pour l'acétaldéhyde, des phénomènes d'hystérèse illustrés par la figure 2 : l'intensité u du pic-parent prend *initialement* une valeur u_i inférieure à

la valeur u_e correspondant à l'équilibre stationnaire à cette température; elle évolue ensuite pour atteindre cette valeur u_e au bout de quelques dizaines de secondes. Il est important de noter que les intensités relatives v des pics qui constituent les spectres des radicaux libres (pics 14, 15, etc...) *suivent exactement le même phénomène d'hystérèse:* la valeur initiale v_i est toujours *inférieure* à la valeur d'équilibre v_e. Par contre les pics 28 et 12 de l'oxyde de carbone, ainsi que le pic 2 de l'hydrogène présentent le phénomène *complémentaire:* la valeur initiale v'_i est supérieure à la valeur d'équilibre v'_e.

Ces observations sont en accord avec le mécanisme proposé [14], qui fait appel à la contamination par le carbone. Rappelons que dans cette interprétation l'opération de « flash » à haute température consisterait à décontaminer la surface en favorisant la la diffusion du carbone vers l'intérieur du ruban; quand on ramène alors le ruban à une température inférieure, la surface est, à l'instant initial, beaucoup plus dénudée qu'elle ne l'est plus tard en régime d'équilibre stationnaire; il est donc compréhensible que l'hydrogène, formé au cours des chocs sur le métal nu, soit plus abondant à l'instant initial qu'ultérieurement; inversement la concentration initiale de radicaux libres formés au cours des chocs sur la couche carbonée, est inférieure à la concentration correspondant à l'équilibre stationnaire.

Décomposition sur platine et sur nickel.

Les décompositions de gaz n'ont pu être étudiées sur platine que jusqu'à 1 650-1 700° K et sur nickel jusqu'à 1 200-1 300° K. Ces températures limites d'utilisation sont fixées, dans le cas du platine, par une trop grande volatilité du métal et, dans le cas du nickel par l'apparition de l'effet BUSCH [4] qui consiste en une répartition non uniforme de la température le long d'un filament chauffé par effet JOULE. Les résultats obtenus dans ces conditions sont les suivants :

1) L'acétaldéhyde, l'acétone, l'acétylène ne présentent aucune décomposition mesurable (c'est dire que le rendement de choc reste inférieur à 10^{-2}) [13, 14].

2) La vitesse de décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire, c'est-à-dire la courbe u (146), est, aux erreurs d'expériences près, *la même* sur platine et sur nickel que sur tunsgtène à chaque température. Les radicaux libres et substances intermédiaires formées sont également *les mêmes*, du moins à basse température.

Ces résultats semblent en opposition avec la notion traditionnelle de grande « activité catalytique » du platine et du nickel; mais il convient de remarquer que ces métaux sont utilisés ici sous la forme massive de filaments ou de rubans non-poreux et à surface lisse. Dans le cas de filaments de platine à plus grande aire spécifique (platine *rugueux* obtenu par chauffage préalable dans l'oxygène) on a pu montrer que la décomposition de substances organiques donne naissance à du carbone qui contamine la surface [12]. Il est fort probable que le processus est encore le même sur un filament de platine *lisse* et qu'il se dépose encore une couche de carbone au cours des toutes premières secondes du premier chauffage du filament en atmosphère hydrocarbonée; mais l'aire d'un filament lisse est trop faible pour que cette contamination initiale soit mesurable dans nos expériences, d'autant plus qu'elle doit se produire au cours de l'opération préliminaire de « dégazage » par chauffage « sous vide ». Les décompositions ultérieures se feraient donc sur ce dépôt superficiel de carbone et l'on comprend que la décomposition d'une substance soit apparemment indépendante de la nature du métal sous-jacent.

3) Quand on élève progressivement la température du ruban, les intensités relatives des pics 13, 14, 15, 43, etc... présentent d'abord des augmentations semblables à celles des figures 5 et 6 relatives au tungstène; par contre elles n'accusent aucune décroissance à haute température et on en déduit que *les concentrations* dans le réacteur *des substances intermédiaires* (radicaux libres) *croissent constamment avec la température*, au lieu de passer par un maximum, comme dans le cas du tungstène. De plus tous *les phénomènes d'hystérèse* observés sur tungstène entre 1 300 et 1 800° K, *n'existent plus ici* (*).

En définitive, la non-spécificité du platine ou du nickel, ainsi que l'absence des phénomènes d'hystérèse seraient dues au fait que la couche carbonée formée initialement ne peut être éliminée par diffusion dans la masse du métal. Cette hypothèse est naturelle dans le cas du platine car on sait que le carbone est insoluble dans ce métal. Par contre le carbone et le nickel sont miscibles et nos expériences prouveraient donc que la diffusion du carbone dans

(*) Quand on chauffe le ruban, la paroi métallique du réacteur prend une température stationnaire qui résulte de l'équilibre entre l'énergie reçue du ruban par rayonnement et celle qui est dissipée par conductibilité des électrodes et de leurs supports. On a pu apprécier l'ordre de grandeur de cette température en insérant un thermocouple (fils de 0,1 mm diamètre) dans les mailles de la grille qui sépare la chambre d'ionisation, du réacteur lui-même. La température ainsi lue passe de 150° C à 300° C quand le ruban est porté de 1 350° K à 1 750° K. On aurait pu être tenté de chercher à attribuer les phénomènes d'hystérèse décrits ci-dessus, à un processus inconnu dépendant de la mise en équilibre de température des parois du réacteur, mais la différence entre les résultats obtenus avec des rubans de tungstène et de platine élimine cette possibilité.

le nickel est encore trop lente à 1 300° K pour assurer le perpétuel dénudement de la surface (*).

II. — DÉCOMPOSITION DE L'IODURE DE MÉTHYLE

En plus des résultats donnés dans la figure 3, le tableau I donne les valeurs à 1 590° K des intensités relatives v_e des divers pics du spectre de l'iodure de méthyle, mesurées dans les mêmes conditions.

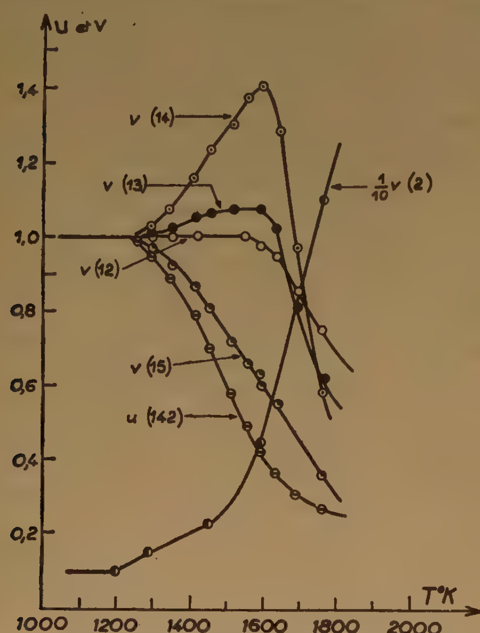


Fig. 3. — Intensités relatives des pics : 142, 15, 14, 13, 12 et 2 dans la décomposition de l'iodure de méthyle sur tungstène.

Identification des radicaux libres formés.

1° Bien que les spectres de masse des radicaux libres ICH_2, ICH et IC nous soient inconnus, on peut penser que leurs concentrations dans le réacteur restent très faibles, puisque les hauteurs relatives « v » des pics 141, 140 et 139 restent (à toutes températures) indiscernables de celle du pic-parent 142. On pourrait se demander si cette absence de radicaux libres dans la phase gazeuse n'est pas due à une très grande vitesse de disparition des radicaux sur la paroi, plutôt qu'à une faible vitesse de formation sur le ruban. Mais l'application de la relation (2) montre que même dans le cas le plus défavorable où le rendement de choc de décomposition des radicaux à la paroi serait égal à un, le nombre y_1 de ces radicaux « lourds » formés pour chaque molécule d'iodure de méthyle décomposée, serait encore inférieur à 0,08.

2° Considérons maintenant les 4 processus primaires comportant une rupture de la liaison I — C, soit :


$ICH_3 \rightarrow I + CH_3$ (*a*)


$ICH_3 \rightarrow I + CH_2 + H$ (*b*)


$ICH_3 \rightarrow I + CH + 2H$ (*c*)


$ICH_3 \rightarrow I + C + 3H$ (*d*)

L'augmentation $[v(15) - u]$ du pic 15 ne peut être attribuée qu'au radical CH_3 et le processus (*a*), qui est généralement admis en cinétique homogène intervient certainement dans les présentes expériences du moins à basse température quand le ruban est recouvert de la couche carbonée. Au contraire

TABLEAU I

Décomposition d'iodure de méthyle (sous 3.10^{-5} mm Hg) sur un ruban de tungstène, dans un réacteur avec $v_m = 3$ et $v'_m = 67$.

Nombre de masse	Ion	Spectre de l'iodure de méthyle (Intensité du picparent prise égale à 100)	Intensités relatives v_e à 1 590° K
254	I_2^+	0,	Intensité absolue très faible mais non nulle
142	ICH_3^+	100,0	$u_e = 0,42$
141	ICH_2^+	16,0	0,42
140	ICH^+	4,0	0,42
139	IC^+	6,	0,42
128	IH^+	1,5	20,
127	I^+	35,0	1,0
16	isotope	0,9	0,7
15	CH_3^+	76,0	0,63
14	CH_2^+	55,3	1,40
13	CH^+	2,1	1,07
12	C^+	1,0	1,0
2	H_2^+	0,08	4,5

(*) La présente interprétation sera confirmée dans un mémoire ultérieur, par des résultats sur la décomposition de substances organiques à la surface du *carbone pur*.

à haute température sur le métal nu, le processus (*d*) doit être prépondérant pour justifier la carburation du tungstène et la formation abondante d'hydrogène (*).

Mais on doit se demander si les valeurs importantes des grandeurs $[v(14) - u]$ et $[v(13) - u]$ relatives aux pics CH_2^+ et CH^+ proviennent uniquement du spectre du radical CH_3, ou s'il y a au contraire une certaine contribution des spectres des radicaux CH_2 et CH. En d'autres termes, quand la température du ruban s'élève, y-a-t'il modification progressive du mode de décomposition, du processus (*a*) au processus (*b*) puis (*c*) puis (*d*)? Y-a-t'il au contraire distinction nette entre les réactions (*a*) sur la couche carbonée et (*d*) sur le métal nu? Deux arguments permettent d'adopter la deuxième hypothèse et d'affirmer que la décomposition hétérogène de l'iodure de méthyle sur tungstène *ne donne, en aucune condition, naissance à des radicaux* CH_2 *ou* CH (**).

3° En écrivant la relation (4) pour les pics 14 et 15 et en faisant le rapport de ces deux expressions, il vient :

$$\frac{v(14) - u}{v(15) - u} = \frac{j(14^+, CH_3)}{j(15^+, CH_3)} \cdot \frac{j(15^+, ICH_3)}{j(14^+, ICH_3)} \quad (5)$$

Cette relation montre que, dans l'hypothèse où l'intensité excédentaire $[v(14) - u]$ est uniquement due à la contribution du radical CH_3, *le rapport* $[v(14) - u]/[v(15) - u]$ *doit rester constant* quels que soient u et v, c'est-à-dire quelle que soit la température du ruban ; le même raisonnement est d'ailleurs valable pour les couples de pics (13, 15) et (12, 15). Le tableau II donne dans les lignes (3) (4) et (5), les valeurs de ces rapports, calculées à partir des résultats de la figure 3. Les 10 déterminations échelonnées entre 1 290 et 1 760°K sont bien à peu près constantes pour les pics 14 et 13; il en est de même pour les 7 premières valeurs dans le cas de l'ion 12 (*).

Il est donc permis de penser que ces intensités excédentaires $[v(m) - u]$ constituent le spectre relatif d'une seule et même substance à savoir le radical CH_3. Le spectre de ce radical calculé à partir de cette hypothèse, est donné en annexe.

4° Des mesures de potentiels d'apparition d'ions ont été effectuées par la méthode de l'intensité évanouissante (5) et par comparaison avec le potentiel d'ionisation de l'argon, introduit simultanément dans le réacteur. Le ruban étant porté à 1 550° K,

TABLEAU II

Étude comparée des intensités relatives des pics 142, 15, 14, 13 et 12 dans la décomposition de l'iodure de méthyle.

T° K	1 290	1 340	1 410	1 450	1 510	1 550	1 590	1 630	1 690	1 760	Moyennes
$\frac{v(15) - u}{1 - u}$	0,40	0,36	0,38	0,37	0,33	0,33	0,36	0,28	0,20	0,12	moyenne des 7 premières valeurs 0,36 ± 0,02
$\frac{v(14) - u}{v(15) - u}$	4,0	4,5	4,6	4,8	5,1	5,2	4,7	5,2	4,7	3,45	moyenne des 10 valeurs : 4,6 ± 0,4
$\frac{v(13) - u}{v(15) - u}$	3,0	3,25	3,25	3,3	3,5	3,4	3,1	3,7	3,6	3,9	moyenne des 10 valeurs : 3,4 ± 0,2
$\frac{v(12) - u}{v(15) - u}$	2,5	2,7	2,6	2,7	3,0	3,0	2,7	3,3	3,85	5,3	moyenne des 7 premières valeurs 2,7 ± 0,1

(*) On ne détecte que des ions H_2^+ et pas d'ions H^+, mais un calcul d'erreur développé par ailleurs (11) a montré que du fait de la rapide recombinaison $2H \rightarrow H_2$ sur les parois, la présente méthode expérimentale ne permet pas de préciser si l'hydrogène est formé sur le ruban à l'état atomique ou moléculaire.

(**) On sait qu'après avoir été formé au cours d'un choc primaire de la molécule d'iodure de méthyle sur la fraction de surface carbonée, chaque radical CH_3 subit en moyenne $v_m = 3$ chocs sur le ruban ; nous pouvons affirmer que, même au cours de ceux de ces chocs qui ont lieu sur la fraction de surface *nue*, les radicaux CH_3 ne donnent naissance ni à CH ni à CH_2 (voir processus n° 2 du schéma de la figure 1).

(*) Pour les hautes températures du ruban, les mesures sur les pics 28, 16 et 12 sont perturbées par la présence d'oxyde de carbone désorbant du métal.

on a ainsi trouvé :

$$A(CH_3^+) = 10,0 \pm 0,2 \text{ volts}$$
$$A(CH_2^+) = 16,0 \pm 1,0 \text{ volts}$$

Comme on le verra plus loin, ces valeurs correspondent à la formation de ces ions à partir du radical CH_3. De toute façon, nous nous sommes assurés que le potentiel d'apparition de l'ion CH_2^+ restait, à toutes températures du ruban, de l'ordre de 16 volts, c'est-à-dire à une valeur largement supérieure au potentiel d'ionisation du radical CH_2, que l'on sait être de l'ordre de 11 volts (voir plus loin).

En résumé, et sous réserve de l'examen du sort des atomes d'iode formés, il apparaît que *le seul processus primaire de décomposition de l'iodure de méthyle sur la couche carbonée, est :* $ICH_3 \rightarrow I + CH_3$.

Réaction des radicaux libres sur les parois.

Dans le cas général, le ruban chaud et partiellement recouvert de carbone, émet simultanément des atomes d'hydrogène, des atomes d'iode et des radicaux méthyle; le problème se pose de savoir comment ces diverses particules vont réagir entre elles sur les parois métalliques et quelles sont celles qui s'y adsorbent préférentiellement (*).

Examinons les divers processus possibles :

Réaction : $H + H \rightarrow H_2$. — Cette réaction est certainement très rapide puisque le pic (2) est toujours beaucoup plus intense que le pic (1); l'aspect quantitatif de ce problème a déjà été discuté ([11]).

Réaction : $I + I \rightarrow I_2$. — Cette réaction est sans doute très lente puisque le pic de I_2 qui apparaît à la masse 254 est à peine mesurable. Notons que cette conclusion reste valable même si la réaction de dissociation sur le ruban $I_2 \rightarrow 2I$ est, comme on peut le penser, très rapide (raisonnement analogue à celui de la recombinaison $2H \rightarrow H_2$, voir ([11]).)

Réaction $I + H \rightarrow IH$. — Les intensités comparables des pics 126 (I^+) et 127 (IH^+) doivent correspondre à des concentrations comparables des particules I et IH. Mais la concentration de IH doit résulter de la compétition entre la recombinaison $I + H \rightarrow IH$ sur la paroi et la dissociation inverse de IH sur le ruban. Par application de la relation (2) [voir également la figure 6 de ([11])] on peut estimer que le rendement de dissociation sur le ruban est compris entre 1 et 0,1, tandis que le rendement de recombinaison sur la paroi est compris entre 0,1 et 0,01.

Réaction : CH_3 + (CH_3 *adsorbé à la paroi*) $\rightarrow C_2H_6$. — Nous avons vérifié, dans une expérience indépendante que l'éthane ne subissait aucune décomposition mesurable sur ce même ruban et dans ce même domaine de température; la relation 3 s'écrit dans ce cas :

$$\frac{[C_2H_6]}{[CH_3]} = \frac{67 b_3}{2(1 + 3b_4)} \simeq 33 b_3 \qquad (6)$$

où b_3 est le rendement de choc de recombinaison sur la paroi.

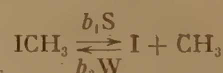
A l'aide des relations (4), (11) et de la limite de sensibilité des mesures au pic 30, soit :

$$[C_2H_6] \leqslant [ICH_3]/100,$$

on calcule la valeur maxima du rendement b_3, soit : $b_3 \leqslant 6 . 10^{-4}$.

Réaction : $CH_3 + H \rightarrow CH_4$ (l'une des deux particules étant supposée adsorbée à la paroi). — Nous avons vérifié que du méthane pur ne subissait aucune décomposition mesurable jusqu'à 2 200° K. On calcule, exactement comme ci-dessus, une limite supérieure du rendement de choc, soit $b_3 \leqslant 1 . 10^{-4}$.

Réaction : $I + CH_3 \rightarrow ICH_3$. — Il n'est pas possible de déterminer simultanément le rendement b_1 de dissociation et celui b_3 de recombinaison dans le couple de réactions :



$$ICH_3 \underset{b_3 W}{\overset{b_1 S}{\rightleftharpoons}} I + CH_3$$

Les relations (1) et (2) ne sont plus indépendantes et se réduisent à :

$$\frac{[ICH_3]}{{}^0[ICH_3]} = u = \frac{1 + 67 b_3}{1 + 3b_1 + 67 b_3} \qquad (7)$$

On peut seulement remarquer que pour obtenir $u < 0,3$ au-dessus de 1 700°K, il faut que b_1 soit de l'ordre de un et $b_3 \ll b_1$.

IV. — DÉCOMPOSITION DU PLOMB-TÉTRAMÉTHYLE

Résultats expérimentaux.

Nos résultats sur la décomposition du plomb-tétraméthyle sont caractérisés par *un manque de*

(*) La paroi du réacteur a été en cuivre dans certaines expériences, en tungstène dans d'autres, sans que les résultats expérimentaux en aient été apparemment affectés.

reproductibilité des mesures, surtout en ce qui concerne les intensités des ions de masses comprises entre 204 et 268.

Ce domaine comporte un grand nombre de pics, à la fois du fait de l'existence des isotopes du plomb et des nombreuses combinaisons possibles depuis $Pb(CH_3)_4^+$ jusqu'à Pb^+. Les pics les plus intenses sont ceux qui répondent à la formule $Pb_{208}(CH_3)_n^+$, avec $n = 3, 2, 1, 0$. L'examen simultané de ces pics à l'oscillographe cathodique montre que leurs intensités relatives « v » varient de façon irreproductible quand on fait varier la température du ruban, mais elles restent généralement *supérieures* à l'intensité « u » du pic-parent : on peut donc seulement dire que certains radicaux libres « lourds » PbC_xH_y, dérivés de la molécule de plomb-tétraméthyle par arrachement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène, apparaissent transitoirement en phase gazeuse, mais il n'est pas possible de préciser les conditions de leur formation.

L'intensité « u » du pic-parent mesurée à diverses températures et avec $v_m = 2{,}5$, est donnée dans la 2e colonne du tableau III.

TABLEAU III

Etude comparée des intensités relatives des pics 268, 15, 14, 13 dans la décomposition du plomb-tétraméthyle.

T°K	u	$\frac{v(15) - u}{1 - u}$	$\frac{v(14) - u}{v(15) - u}$	$\frac{v(13) - u}{v(15) - u}$
1 150	0,98	12	2,7	3,0
1 220	0,95	10		3,8
1 285	0,92	10	2,9	4,5
1 420	0,82	8	3,1	4,8
1 560	0,67	5,5	2,8	3,9
1 700	0,47	4,0	2,5	3,9
1 770	0,38	2,7		
1 840	0,32	1,8	2,9	
1 900	0,28	1,0	2,3	
			valeur moyenne : 2,7 ± 0,2	valeur moyenne : 3,9 ± 0,4

Le groupe de masses inférieures à 30 se prête au contraire à une analyse plus précise :

On calcule la concentration d'éthane à chaque température à partir de la mesure de la grandeur $[v(m) - u]$ pour les 6 pics de masses 25 à 30.

La concentration de méthane se calcule de même à partir de l'intensité du pic 16, après déduction de la contribution de l'éthane et correction isotopique due au pic intense à la masse 15.

Après déduction des contributions de l'éthane et du méthane aux pics 15, 14 et 13, il apparaît pour chacun de ces ions une intensité excédentaire qu'on ne peut attribuer qu'à un ou des radicaux libres plus légers que le méthane; mais, comme pour l'iodure de méthyle, on peut encore ici prouver que le radical CH_3 est le seul présent. En effet, les rapports $[v(14) - u]/[v(15) - u]$ et $[v(13) - u]/[v(15) - u]$ donnés dans les 4e et 5e colonnes du tableau III apparaissent à peu près constants, quand on fait varier la température du ruban. De plus, les potentiels d'apparition mesurés avec le ruban de tungstène porté à 1 500° K, sont :

$$A(15^+) = \ \ 9{,}85 \pm 0{,}2 \text{ volts}$$
$$A(14^+) = 16{,}15 \pm 0{,}2 \text{ volts}$$
$$A(13^+) = 15{,}5 \ \ \pm 0{,}5 \text{ volts}$$

La première de ces valeurs correspond bien au potentiel d'ionisation du radical libre CH_3, maintenant connu avec une bonne précision : la détermination la plus récente, due à LANGER, HIPPLE et STEVENSON [3] est en effet : 9,85 ± 0,1.

La deuxième valeur, qui serait le potentiel d'apparition de l'ion CH_2^+ à partir du radical CH_3, est de l'ordre de grandeur (mais cependant différente) des deux seules autres déterminations connues, soit : 15,29 ± 0,08 [2] et 15,30 ± 0,1 [3].

La troisième valeur, qui serait le potentiel d'apparition de l'ion CH^+ à partir du radical CH_3, est en

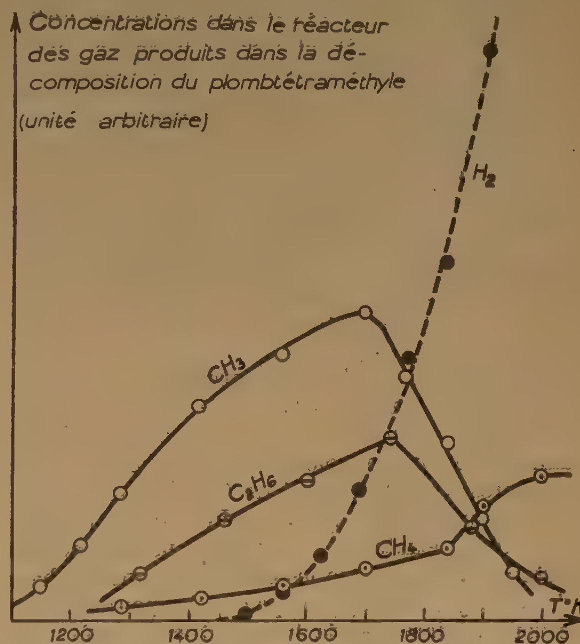


Fig. 4. — Décomposition du plomb-tétraméthyle sur tungstène.

accord avec les résultats connus : 15,58 ± 0,30 [2] et 16,2 ± 0,2 [3].

De toute façon, les valeurs que nous avons mesurées sont *largement supérieures* aux potentiels d'ionisation des radicaux libres CH_2 et CH, qui sont respectivement de l'ordre de 11,9 et de 11,1 volts [3,6] :

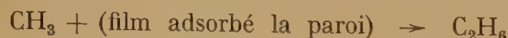
il est donc exclus que les radicaux CH_2 *et* CH *soient présents dans le réacteur.*

La concentration du radical CH_3 est finalement déduite de la mesure des intensités des pics 15, 14 et 13 grâce à la valeur de la sensibilité spectrométrique $j(15^+, CH_3)$ donnée par les relations (10) et (11). La concentration d'hydrogène est de même déduite de la mesure d'intensité du pic 2. Les concentrations de ces 4 gaz sont finalement représentées avec une unité commune sur la figure 4.

Recherche du mécanisme réactionnel.

Le plomb est un métal relativement volatil ($p = 1$ mm Hg à 1 250° K), et il est vraisemblable que le plomb formé dans la réaction de décomposition sur le ruban, va se déposer sur les parois du réacteur; dans ces conditions, les radicaux méthyle formés sur le ruban peuvent réagir avec le « miroir » de plomb formé sur la paroi, pour régénérer la molécule originelle; il est probable que l'on a, plus généralement, à faire à une multiple compétition entre de nombreux processus hétérogènes où des radicaux « lourds » $Pb(CH_3)_n$ peuvent se former ou au contraire se décomposer, soit sur le ruban, soit dans le film absorbé sur les parois. Dans tous les travaux relatifs à la technique des « miroirs » de Paneth-Rice [7], les auteurs insistent sur la difficulté d'obtenir des vitesses reproductibles de dissolution des miroirs de plomb par des radicaux libres; la surface de plomb semble en effet extrêmement sensible aux traces d'impuretés. La mauvaise reproductibilité de nos mesures doit vraisemblablement être attribuée à des phénomènes de ce genre; Eltenton s'est d'ailleurs heurté à la même difficulté [15].

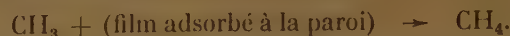
La diminution de la concentration de CH_3 et l'augmentation rapide de celle de H_2 à partir de 1 700° K sont bien en accord avec notre hypothèse fondamentale sur le rôle de la couche carbonée, mais la présence d'éthane et de méthane en concentrations comparables à celle du radical méthyle montre qu'il existe ici des réactions secondaires importantes. Le fait que les concentrations d'éthane et de méthyle varient à peu près parallèlement dans tout le domaine de température, suggère que l'éthane proviendrait uniquement de la réaction :



$$CH_3 + \text{(film adsorbé la paroi)} \rightarrow C_2H_6$$

et on calcule, en utilisant les relations (3) et (11), que le rendement de choc de cette réaction serait d'environ 2.10^{-2}.

De même la concentration de méthane reste proportionnelle à celle de méthyle jusqu'à 1 700° K environ et l'on est tenté d'associer ce phénomène à la réaction :



$$CH_3 + \text{(film adsorbé à la paroi)} \rightarrow CH_4.$$

Avec cette hypothèse on calcule un rendement de choc de 4.10^{-3}. Par contre, l'augmentation rapide du rapport $[CH_4]/[CH_3]$ à partir de 1 700°K paraît curieuse; elle provient peut-être de la décomposition primaire du plomb-tétraméthyle sur le ruban : il s'agirait d'un processus analogue à celui de la formation d'hydrogène et le méthane serait donc formé au cours des chocs sur le tungstène nu.

V. — DÉCOMPOSITION DU PÉROXYDE DE DIBUTYLE TERTIAIRE

Le peroxyde de dibutyle tertiaire, PDBT en abrégé $(CH_3)_3$ — CO — OC — $(CH_3)_3$, est une substance dont le spectre de masse comporte un très grand nombre de pics; nous n'avons étudié quantitativement que les plus intenses d'entre eux et ceux

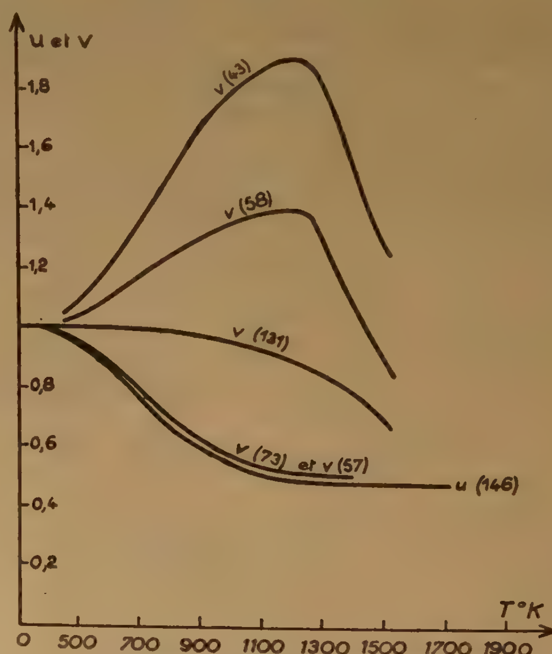


Fig. 5. — Intensités relatives des pics : 146, 131, 73, 58, 57 et 43 dans la décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire sur tungstène.

dont les intensités relatives « v » sont les plus différentes de « u ». Certaines de ces variations d'intensité sont représentées sur les figures 5 et 6. De plus le tableau IV donne la liste des intensités relatives mesurées avec un ruban de tungstène de 0,9 cm²

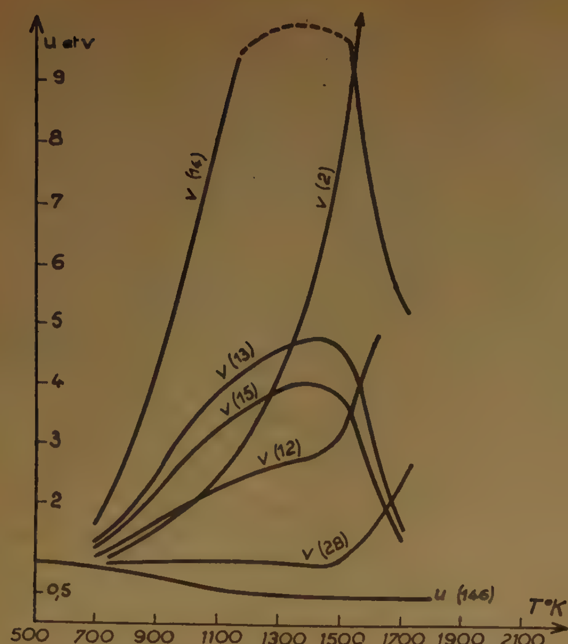


Fig. 6. — Intensités relatives des pics : 146, 28, 15, 14, 13, 12 et 2 dans la décomposition du peroxyde de dibutyle tertiaire sur tungstène.

d'aire ($\nu_m = 1,2$) porté à 1 430°K. Cette température correspond à la concentration maxima des substances formées dans le processus de basse température (chocs sur la couche carbonée). Le spectre du mélange de ces substances est donné dans la 4e colonne du tableau IV sous la forme d'un spectre relatif calculé en multipliant les intensités de la 2e colonne par les grandeurs $[v(m) - u]$, puis en ramenant arbitrairement à 100 l'intensité du pic 43.

Le dépouillement quantitatif complet de ce spectre n'est pas réalisable, mais les remarques suivantes s'imposent :

1) Les intensités mesurées aux pics 131 et 116 (ainsi qu'à de nombreux autres pics moins intenses, de masses voisines) révèlent la présence de radicaux libres « lourds » dérivés du PDBT par enlèvement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène; ceci prouve donc que *certains processus primaires de décomposition* du PBDT peuvent comporter une *rupture de liaison carbone-carbone* ou *carbone-hydrogène sans que soit touchée la liaison peroxydique.*

2) Le mécanisme que l'on admet pour la décomposition du PDBT en phase homogène, incite à rechercher ici la présence du radical tertio-butoxyle

TABLEAU IV

Recherche des produits formés dans la décomposition du peroxyde de dibutyle-tertiaire.

1	2	3	4	5	6	6 bis	7	8
m	Spectre du PDBT	*v*	Spectre du mélange inconnu	Spectre de l'acétone	Excédents (4) — (5)		Alcool de tertiobutyle	Radical tertiobutyle
146	6,3	*u* = 0,50						
131	0,22	∼ 0,9	∼ 0,3		∼ + 0,3			
116	0,29	∼ 0,9	∼ 0,4		∼ + 0,4			
74							*p*- 0,0	
73	7,9	< 0,52	< 0,54		< + 0,54			*p*- 0 — 1
59	2,37	2,0	12,0	0,8	+ 11,2		100	0 — 2
58	6,3	1,4	19,2	*p*- 21,6	— 2,4		0,5	0 — 100
57	100	< 0,52	< 6,8	0,7	< + 6,1		9	0 — 100
56	4,7	< 0,52	< 0,3	0,1	< + 0,2		2	0 — 5
55	1,85	0,54	0,25	0,25	0		0,5	0 — 2
45	2,5	< 0,52	< 0,17	0,1	∼ 0		< 0,5	0 — 3
44	2,6	0,95	4,0	2,1	+ 1,9		< 0,5	0 — 3
43	21,0	1,90	100	100			14	10 — 25
42	1,8	1,30	4,9	7,0	— 2,1		2	1 — 3
41	15,5	∼ 0,53	∼ 1,6	1,9	∼ — 0,3		13	10 — 20
40	0,7	∼ 1,0	∼ 1,2	0,7	∼ + 0,5		0,5	0 — 1
39	1,35	∼ 1,25	∼ 3,4	3,7	∼ — 0,3		10	0 — 15
33	0,4	< 0,52	< 0,02	0,0	∼ 0,0		< 0,5	0 — 1
32	0,7	0,87	0,9	0,0	+ 0,9		< 0,5	0 — 1
31	1,7	1,3	4,6	0,6	+ 4,0		29	0 — 40
30	∼ 0		< 0,1	0,1	∼ 0,0		< 0,5	0 — 1
29	21,4	0,60	7,3	4,5	+ 2,8		10	5 — 30
28	9,1	0,89	12,0	2,0	+ 10,0		5	2 — 15
27	6,8	1,20	16,1	9,1	+ 7,0		9	2 — 15
26	0,8	3,15	7,2	6,5	+ 0,7		1	0 — 2
16	2,30	1,10	4,7	0,4	+ 4,3		< 0,5	0 — 3
15	7,90	4,05	95,5	32,0	+ 63,5	100	15	5 — 20
14	0,8	11,0	28,5	4,5	+ 24,0	38	5	0 — 10
13	0,36	4,8	5,25	0,4	+ 4,85	7,6	0,5	0 — 1
12	∼ 0,1	∼ 2,8	∼ 1,0	0,2	∼ + 0,8	1,2	< 0,5	0 — 1
2	0,09	6,0	1,7	1,0	+ 0,7		0,5	0 — 1

résultant de la rupture de la liaison peroxydique. Dans l'ignorance des paramètres spectrométriques de ce radical, on peut se faire une idée, assez grossière sans doute, de son spectre relatif (voir colonne 8) par analogie avec les spectres du PDBT et de l'alcool de tertiobutyle. La comparaison ligne par ligne des colonnes 4 et 8 ne fait apparaître aucune corrélation appréciable : il en résulte que la concentration de ce radical tertiobutoxyle doit être relativement faible.

3) La comparaison du spectre inconnu et de celui de la molécule d'acétone (colonne 5) est par contre assez satisfaisante : la colonne 6 donne le bilan des différences entre ces deux spectres. Il n'apparaît guère de forts excédents que pour les pics 15 et 14; les intensités de ce groupe de pics, rassemblées dans la colonne 6-*bis*, constitue un ensemble assez voisin du spectre du radical CH_3 obtenu dans les décompositions de l'iodure de méthyle et de plomb-tétraméthyle (voir annexe). Il semblerait donc que le mélange de gaz présents dans le réacteur, (c'est-à-dire résultant de l'ensemble complexe des réactions sur le ruban et sur la paroi) soit principalement constitué de molécules d'acétone et de radicaux méthyle.

4) Cette hypothèse est confirmée par des mesures de potentiels d'apparition des ions 43, 15, et 14 effectuées avec le ruban porté à 1 430° K, soit :

$$A(14^+) = 16{,}0 \pm 0{,}3 \text{ volts}$$
$$A(15^+) = 9{,}6 \pm 0{,}4 \text{ volts}$$
$$A(43^+) = 11{,}7 \pm 0{,}2 \text{ volts}$$

Les deux premières valeurs correspondent bien, comme on l'a vu plus haut, à la formation de ces ions à partir du radical libre méthyle; la troisième coïncide exactement avec celle que nous avons mesurée, dans une expérience indépendante, pour cet ion 43 formé à partir d'acétone introduit pur dans le spectromètre de masse.

5) Le pic 16 ne peut guère être interprété que par la présence de méthane car on sait que les contributions des divers autres hydrocarbures à ce pic sont en général assez faibles. (On notera que l'intensité *nulle* à la masse 30 entraîne l'absence d'éthane.) En supposant que les pics 43, 16 et 15 ne reçoivent de contributions que des substances : acétone, méthane et méthyle, on calcule que, pour chaque molécule de PDBT décomposée à 1 430° K, il se forme 1,6 molécule d'acétone, 1,1 radical méthyle et 0,1 molécule de méthane. Le bilan de matière n'est donc pas complet et ce résultat est corroboré par le fait qu'il subsiste dans la colonne 6, quelques intensités excédentaires appréciables et non expliquées.

6) Le pic 31 ne peut être attribué qu'à l'ion CH_3O^+ et ceci trahit la présence d'au moins une particule contenant de l'oxygène. Finalement, les intensités subsistant aux masses 59, 57, 31, 29, 28, 27, peuvent être attribuées aux spectres des radicaux libres « lourds » de masses environ 116 ou 131 et dont la présence dans le réacteur est, on l'a vu, certaine; de plus, il n'est pas exclus que ces ions soient dus pour une faible part au spectre du radical tertiobutoxyle, de masse 73.

7) Vu la complexité du spectre de masse à dépouiller, il n'est pas possible de préciser si l'acétone et le méthyle résultent de la dislocation instantanée de la molécule de PDBT lors d'un choc *primaire* sur le ruban, ou si au contraire ils sont formés dans des réactions de disproportionation sur les parois, de radicaux plus lourds venant du ruban.

Quoiqu'il en soit, nous constatons que le peroxyde de dibutyle tertiaire est, parmi les substances examinées, de loin celle qui se décompose à la température la plus basse. L'étude des décompositions en phase gazeuse homogène conduit à cette même conclusion, mais, contrairement au mécanisme admis dans ce dernier cas, *il ne semble pas que dans la* décomposition *hétérogène* du PBDT *la liaison peroxydique soit le seul point faible de la molécule*; d'autres liaisons, carbone-carbone et carbone-hydrogène, peuvent également se rompre dès les plus basses températures.

VI. — COMPARAISON DES DÉCOMPOSITIONS DES TROIS SUBSTANCES

Dans ces trois décompositions, la concentration dans le réacteur des substances intermédiaires (radicaux libres) passe par un maximum quand on élève lentement la température du ruban de *tungstène*. Ce phénomène s'interprète en disant que ces particules sont formées au cours des chocs sur la couche carbonée qui est stable à basse température, alors qu'à haute température, la diffusion du carbone dans le tungstène est rapide et la surface du ruban perpétuellement dénudée. La température à laquelle apparaît le maximum de concentration n'est pas exactement la même dans les trois cas (1 440, 1 500 et 1 580° K), mais l'étude mathématique du régime dynamique de carburation du ruban faite antérieurement [14] montre que cette température dépend de la pression et de la formule de constitution du gaz examiné.

Le processus primaire de décomposition résultant d'un choc sur la couche carbonée, semble très simple dans le cas de l'iodure de méthyle, à savoir :



$$ICH_3 \rightarrow I + CH_3$$

Il apparaît par contre plus compliqué pour le plomb-tétraméthyle et le peroxyde de dibutyle tertiaire, car dans ces deux cas on a pu détecter, en plus des radicaux CH_3, des radicaux « lourds » dérivés de la molécule originelle par arrachement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène.

Les réactions que subissent les radicaux libres au contact des parois du réacteur dépendent essentiellement de la nature du film qui y est adsorbé; l'ordre de grandeur de la vitesse de réaction a pu être obtenu pour un certain nombre de ces processus élémentaires, du moins pour les deux premières substances examinées :

Dans la décomposition de l'iodure de méthyle, la paroi du réacteur est probablement recouverte d'une couche formée d'iode et d'hydrogène. Les chocs des particules I, H et CH_3 sur cette couche adsorbée, donnent naissance à :

H_2 avec un rendement de choc voisin de un.
I_2 avec un rendement très faible.
IH avec un rendement comprise entre 10^{-1} et 10^{-2}.
C_2H_6 avec un rendement inférieur à 6.10^{-4}.
CH_4 avec un rendement inférieur à 1.10^{-4}.
ICH_3 avec un rendement inconnu mais probablement faible.

Dans la décomposition du plomb-tétraméthyle, la paroi du réacteur est probablement recouverte d'un film dont la composition moyenne, inconnue, serait intermédiaire entre les formules $Pb(CH_3)_4$ et Pb; les chocs de radicaux CH_3 sur ce film absorbé donnent naissance à :

C_2H_6 avec un rendement de choc de l'ordre de 2.10^{-2}.
CH_4 avec un rendement de choc de l'ordre de 4.10^{-3}.

Les résultats donnés ci-dessus ont été obtenus avec la paroi du réacteur portée à 250° C environ (cf. note en bas de page 483). Il est certain que les rendements de choc de toutes ces réactions, ainsi que la nature même du film adsorbé à la paroi, dépendent de la température de la paroi, mais notre montage ne permet pas de varier indépendamment les températures du ruban et de la paroi.

A la suite de PANETH puis de RICE, plusieurs auteurs ont cherché à déterminer, grâce à la technique des miroirs métalliques, les « durées de vie » des principaux radicaux libres; mais on s'est vite aperçu que les résultats étaient incohérents et STEACIE (7) a rassemblé plusieurs exemples de telles déterminations de durées de vie qui varient suivant les conditions opératoires utilisées. Nos présents résultats apportent une preuve directe, s'il en est besoin, que *la notion de « durée de vie » d'un radical libre n'a pas de sens propre.* Cette grandeur dépend en effet d'abord du nombre de chocs que subit chaque particule sur les parois du réacteur, et ce nombre dépend lui-même de la vitesse de pompage, de la forme et de la dimension de l'enceinte. La durée de vie du radical libre dépend de plus de la probabilité de disparition de cette particule au cours de chacun de ses chocs sur le film adsorbé à la paroi, la nature de ce film étant elle-même conditionnée par de nombreux facteurs se rapportant à la composition de la phase gazeuse, au matériau constituant la paroi, etc...

ANNEXE

Détermination des paramètres spectrométriques du radical CH_3.

Spectre relatif.

Connaissant le spectre relatif de l'iodure de méthyle (colonne 3, tableau I) et les valeurs moyennes des rapports : $[v\,(m)\text{-}u]/[v\,(15)\text{-}u]$ pour les pics 14, 13, 12 (tableau II), on calcule grâce à la relation (5), le spectre relatif du radical CH_3, qui est donné dans la 3e colonne du tableau V. En opérant de même pour le plomb-tétraméthyle, on obtient le spectre qui est donné dans la 4e colonne.

TABLEAU V

Spectre relatif du radical CH_3.

Masse	Ion	Intensité relative obtenue à partir de la décomposition de :	
		iodure de méthyle	plomb-tétraméthyle
15	CH_3^+	100	100
14	CH_2^+	32 ± 4	40 ± 4
13	CH^+	9 ± 1	8 ± 1
12	C^+	$3{,}6 \pm 0{,}3$	

Sensibilité spectrométrique du radical CH_3 *au pic* 15.

Nous avons montré que, jusqu'à 1 500-1 600° K, l'iodure de méthyle se décomposait suivant l'unique processus primaire : $ICH_3 \rightarrow I + CH_3$. On a vu également que tous les processus secondaires susceptibles de faire disparaître des radicaux CH_3 du réacteur, avaient des vitesses négligeables. Il s'ensuit que dans la relation générale (2) où Y_1 représente CH_3, on peut supposer $y_1 = 1$ et $b_2 = b_3 = 0$. En combinant les relations (2) et (4), il vient alors :

$$\frac{j(15^+, CH_3)}{j(15^+, ICH_3)} = \frac{q_{CH_3}}{q_{ICH_3}} \cdot \frac{v(15) - u}{1 - u} \qquad (8)$$

La ligne 2 du tableau II montre que le rapport $[v\,(15) - u]/(1 - u)$ reste à peu près constant jusqu'à 1 600° K et ceci est un argument de plus en faveur des hypothèses que nous venons d'avancer. En substituant dans (8) la valeur moyenne du rapport ainsi calculé, on obtient finalement :

$$j(15^+, CH_3) = j(15^+, ICH_3) \cdot \frac{q_{CH_3}}{q_{ICH_3}} \cdot (0{,}36 \pm 0{,}02) \qquad (9)$$

LOSSING et TICKNER (8) qui ont également mesuré la sensibilité spectrométrique du radical CH_3 au pic 15, l'expriment par comparaison avec la sensibilité du méthane au pic 16; ils ont obtenu :

$$j(15^+, CH_3) = j(16^+, CH_4) . (0{,}47 \pm 0{,}07) \qquad (10)$$

Exprimé de la même manière, notre résultat s'écrit :

$$j(15^+, CH_3) = j(16^+, CH_4) \cdot \frac{q_{CH_3}}{q_{ICH_3}} \cdot (0{,}15 \pm 0{,}05) \quad (11)$$

Pour identifier ces deux résultats, il faut admettre que le rapport des sections efficaces de pompage pour CH_3 et ICH_3, est environ trois fois plus grand dans notre montage que dans celui de LOSSING et TICKNER (où il est implicitement supposé égal à un). Nous ne pouvons préjuger en rien de la valeur relative de ces deux grandeurs; nous nous heurtons en effet ici à un problème plus général et plus grave, qui est celui de *la définition même de la vitesse de pompage de radicaux libres dans une installation à vide*. Comme nous l'avons déjà souligné dans une discussion (15), ce problème met en jeu le principe même de la mesure des concentrations de radicaux libres par spectrométrie de masse.

Dans la décomposition du plomb-tétraméthyle, le rapport $(v(15) - u)/(1 - u)$ n'est pas constant (voir 3e colonne du tableau III) et ceci montre que le nombre de radicaux libres CH_3 formés par molécule de plomb-tétraméthyle décomposée, diminue dès les plus basses températures. Ce résultat, ainsi que le fait que de nombreux gaz (méthane, éthane, etc) sont présents dans le réacteur en concentrations non négligeables, font que tout calcul de bilan de matière aurait dans ce cas une précision illusoire.

RÉFÉRENCES

(1) A. J. B. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 199**, 394.
(2) J. D. WALDRON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1954, **50**, 102.
(3) A. LANGER, J. A. HIPPLE et D. P. STEVENSON. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1836.
(4) BUSCH. — *Ann. Physik.*, 1921, **64**, 401. — Voir aussi : FARKAS et MELVILLE : « Experimental Methods in gas reactions », Londres 1939, p. 345.
(5) ROBERTSON A. J. B. — « Mass Spectrometry », Londres 1954.
(6) DOUGLAS et HERZBERG. — *Can. J. Res.*, 1942, **A-20**, 71.
(7) E. W. R. STEACIE. — « Atomic and Free Radicals Reactions », New-York, 1954.
(8) F. P. LOSSING et A. W. TICKNER. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 907.
(9) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 312.
(10) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 359.
(11) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 369.
(12) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 380.
(13) P. LE GOFF et M. LETORT. — *C. R.*, 1954, **239**, 970.
(14) P. LE GOFF et M. LETORT. — *J. Chim. Phys.*, 1956. — (Communication à la 6e réunion de la Société de Chimie Physique, Paris juin 1956).
(15) « Applied Mass Spectrometry ». — *The Institute of Petroleum*, Londres 1954. — Discussion, p. 120 à 128.
(16) M. NICLAUSE, X. DUVAL et M. LETORT. — *C. R.*, 1950, **231**, 491.
M. NICLAUSE et X. DUVAL. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 850.

N° 62. — LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES FORTS AUX CONCENTRATIONS NON-NULLES (*)

par RAYMOND M. FUOSS

[*Département de Chimie, Yale Cambridge (Mass.) U. S. A. University.*]

(Manuscrit reçu le 21.3.56*).*

SOMMAIRE

L'auteur, après avoir rappelé les théories classiques des électrolytes et montré l'apport considérable de Debye et Hückel pour rendre compte du comportemeut des électrolytes forts, montre les insuffisances de l'équation de Onsager donnant la conductibilité de ceux-ci. Puis il expose ses travaux récents en collaboration avec Onsager qui permettent d'établir de façon théorique la direction que prend la courbe de conductibilité réelle aux concentrations non nulles. L'équation obtenue, fonction de $\sqrt{c}$ comme la première équation d'Onsager, donne de meilleurs résultats aux concentrations modérées et elle peut être appliquée dans le cas d'associations d'ions; elle permet même la détermination des constantes d'association.

Le problème que je voudrais considérer est celui de la conductibilité d'un électrolyte fort dissous dans un solvant de constante diélectrique élevée. Le côté historique du problème est bien connu; néanmoins un bref résumé peut servir d'introduction. Ce fut par leur pouvoir de conduire le courant électrique que les électrolytes attirèrent tout d'abord l'attention de FARADAY; c'est là la propriété qui distingue les électrolytes de tous les autres composés chimiques. Dès la fin du XIXe siècle une littérature volumineuse était déjà disponible à ce sujet, traitant principalement de solutions aqueuses. Deux types de courbes de conductibilité étaient à distinguer: celui où la conductibilité décroît lentement en fonction de la concentration et celui où elle change très rapidement. A la première catégorie appartiennent les systèmes semblables à celui du chlorure de sodium dissous dans l'eau; en général, elle comprend les solutions d'acides et de bases fortes, ainsi que de leurs sels. Les acides carboxyliques et les bases ammoniacales, d'autre part, appartiennent à la deuxième catégorie. Vers 1875, ARRHENIUS émit l'opinion qu'il y avait équilibre entre les ions libres et les molécules neutres dans les solutions électrolytiques et suggéra ensuite que le rapport que la conductibilité à une concentration donnée à celle de concentration nulle pouvait être employé comme mesure du degré de dissociation. L'application de cette hypothèse aux électrolytes faibles mena à la loi de dilution d'OSTWALD. Celle-ci se trouva en assez bon accord avec les observations expérimentales. Cependant l'hypothèse d'ARRHENIUS n'expliquait point la conductibilité des électrolytes forts. D'une part, KOHLRAUSCH observa que la conductibilité de ces électrolytes était proportionnelle à la racine carrée de la concentration; d'autre part, toute formule théorique basée sur l'hypothèse d'ARRHENIUS mène nécessairement à une conductibilité qui serait proportionnelle à la première puissance de la concentration, dans la limite des concentrations faibles.

Cette contradiction mystérieuse et fondamentale entre la théorie et l'observation ne fut élucidée que près de 50 ans plus tard, lorsqu'en 1923 DEBYE montra que les propriétés limitatives des électrolytes forts constituaient en effet une fonction de la racine carrée de la concentration. DEBYE approcha le problème de façon très adroite. L'on se doutait depuis longtemps que les solutions aqueuses des électrolytes forts ne contenaient point de molécules neutres. Un cristal de chlorure de sodium par exemple ne contient que des ions sodium et des ions chlore. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de charge opposée; les cations et les anions ne se groupent point deux par deux, de manière manifeste, pour former une molécule neutre. Ainsi, si des molécules neutres d'électrolytes forts n'existent pas, il est évident que l'hypothèse d'ARRHENIUS ne peut s'appliquer à ces composés. Par conséquent, le changement des propriétés des solutions électrolytiques avec leur concentration était attribué aux effets des forces électrostatiques entre les ions plutôt qu'au changement du nombre relatif d'ions libres.

Le potentiel électrostatique dû à une charge

(*) Conférence faite le 21 mars 1952, devant la Société de Chimie Physique.

ionique est inversement proportionnel à la première puissance de la distance et représente ainsi le champ de force de portée maximum. D'autres physico-chimistes, notamment BJERRUM, SUTHERLAND et MILNER, se sont efforcés de résoudre le problème de l'effet des forces interioniques, mais ils ne purent arriver à une solution pratique. Comme on sait, DEBYE fit la brillante suggestion de remplacer les charges ioniques individuelles par une distribution continue de charge. Ce modèle évitait complètement l'évaluation des sommes infinies qui présentaient un problème tellement difficile à MILNER et aux autres.

En résumé, DEBYE employait l'équation de BOLTZMANN pour obtenir la concentration locale des ions donnée en fonction de leur distance d'un ion témoin situé à l'origine des coordonnées. Cette équation est :

$$n_{ji} = n_i \exp\left(-\varepsilon_i \psi_j / kT\right) \qquad (1)$$

où n_{ij} représente la concentration locale des ions d'espèce i près d'un ion témoin d'espèce j, le dernier étant situé à l'origine. Dans cette équation, n_i représente la concentration moyenne des ions d'espèce i et est simplement égale au nombre total de ces ions divisés par le volume total. La fonction exponentielle est bien connue, c'est le facteur de BOLTZMANN, dans laquelle ε_i est la charge des ions i et ψ_j est le potentiel électrostatique dû à l'ion j situé à l'origine. Cette équation traduit le fait que la concentration locale en ions dépend de la nature des autres ions qui peuvent se trouver à proximité. Elle représente aussi l'expression mathématique de l'attraction des charges lorsqu'elles sont différentes et de leur répulsion lorsqu'elles sont semblables. En d'autres termes, ayant par exemple un ion positif à l'origine, nous nous attendons à trouver à la longue une concentration quelque peu plus élevée d'ions négatifs à proximité de celui-ci que celle qui correspondrait à la moyenne brute de la solution. A l'état d'équilibre, la distribution des ions autour de l'ion témoin aura une symétrie radiale, c'est-à-dire $\psi = \psi(r)$. DEBYE présuma ensuite que la solution était d'une dilution telle que la position exacte de tout ion était sans importance, de façon que la totalité des ions individuels pouvait être représenté par une distribution continue de charges dans l'espace. L'utilisation de la densité de charge comme une fonction de la distance de préférence à la charge totale comme la somme des charges de points individuels permit à DEBYE l'emploi de l'équation de POISSON. Cette équation classique établit le rapport entre la densité de charge et le potentiel électrique

$$\Delta\psi_j = -4\pi\rho_j / D \qquad (2)$$

où $\Delta\psi_j$ symbolise le laplacien du potentiel autour d'un ion j situé à l'origine, ρ_j signifie la densité de charge à une distance r de l'ion témoin, tandis que D est la constance diélectrique du solvant. La densité électrique est donnée par la somme sur tous les ions présents dans la solution

$$\rho_j = \sum_i n_{ji}\varepsilon_i \qquad (3)$$

Si nous substituons l'expression de BOLTZMANN pour la concentration locale n_{ij}, nous obtenons l'équation suivante

$$\rho_j = \sum_i n_i \varepsilon_i \exp\left(-\varepsilon_i \psi_j / kT\right) \qquad (3')$$

En solution diluée, l'exposant est petit. Par conséquent il est possible de développer la fonction exponentielle comme une série de puissances et de négliger les termes quadratiques ainsi que les termes plus élevés. Le premier terme disparait en raison de la neutralité électrique. Au lieu d'une somme infinie de charges, nous avons maintenant une fonction continue de la distance qui mène enfin à la simple équation différentielle linéaire

$$\Delta\psi_j = \varkappa^2 \psi_j \qquad (4)$$

dans laquelle $\varkappa$ est une distance réciproque définie par l'équation suivante :

$$\varkappa^2 = (4\pi / DkT)\Sigma n_i \varepsilon_i^2 \qquad (5)$$

La solution bien connue de l'équation (4) est :

$$\psi_j = \varepsilon_j e^{-\varkappa r} / Dr \qquad (6)$$

Nous voyons dans cette équation que le potentiel d'un ion isolé, qui varie inversement avec la distance diminuera plus rapidement en présence d'autres ions en raison de leur blindage statique. L'effet du blindage est exprimé par la fonction exponentielle $e^{\varkappa r}$.

Si nous appliquons un champ électrique à la solution d'un électrolyte, les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode. Ce mouvement des ions, qui est produit par le champ électrique extérieur, amène une perturbation à la distribution symétriquement sphérique des ions dans les atmosphères. L'asymétrie du potentiel qui en résulte produit un changement de conductibilité qui devra dépendre de la concentration, puisque le potentiel autour de chaque ion est une fonction de la concentration, incluse dans le paramètre $\varkappa$. Cela entraîne deux conséquences. La première dérive essentiellement du fait que la viscosité du solvant n'est pas nulle, ce qui signifie simplement qu'un ion parcourt une distance finie pendant un temps fini. Un cation se déplaçant dans la solution n'aura en général pas une densité de charges négatives suffisante du

côté frontal, alors que du côté arrière il aura une plus grande densité de charges anioniques qu'il n'en correspond à l'état d'équilibre. En d'autres termes, les ions en mouvement portent pour ainsi dire sur eux-mêmes un frein électrostatique de sens opposé au champ extérieur. La diminution de la conductibilité qui en résulte est connue sous le nom de l'effet de relaxation.

Un second effet agit également pour diminuer la conductibilité à concentration finie. Le champ appliqué exerce une force sur l'ion et cette force est transmise à son tour aux molécules du solvant. Comme les cations et les anions se déplacent en directions opposées, ils forcent les molécules du solvant à se déplacer également en directions opposées. Cela a pour résultat net que chaque ion nage effectivement à contre-courant, c'est-à-dire que chaque ion se déplace dans un milieu qui est porté dans une direction opposée. Cet effet est connu sous le nom d'effet électrophorétique.

DEBYE et HÜCKEL firent les premiers calculs sur la conductibilité en employant précisément les idées déjà mentionnées et en négligeant le mouvement thermique de l'ion témoin. Ils employèrent le rayon de STOKES dans le calcul du terme électrophorétique.

Plusieurs années après la parution de la publication de DEBYE et HÜCKEL, ONSAGER parvint à obtenir une meilleure solution du problème. Ses résultats se résument par l'équation que voici :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta)\sqrt{c}.$$

Dans cette équation, α et β sont des constantes pour un système donné. Elles dépendent uniquement de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant de la température absolue, de la valence des différents ions et des constantes universelles. Cette équation prévoit la valeur de la tangente limite de la courbe de conductibilité réelle. Soit dit en pensant, elle vérifie aussi le résultat empirique obtenu par KOHLRAUSCH beaucoup d'années plus tôt, à savoir que les conductibilités sont proportionnelles aux racines carrées des concentrations dans la région des basses concentrations.

Les résultats expérimentaux confirmèrent complètement cette équation dans le cas d'électrolytes forts dissous dans l'eau. La courbe de conductibilité observée pour ces sels est concave vers le haut, mais en diminuant la concentration, la pente de la courbe se rapproche de celle de la tangente théorique. Il faut cependant souligner que cette équation n'est point une équation de conductibilité; elle constitue plutôt une prévision théorique précise de la tangente limite de la courbe de conductibilité

Il nous faut mentionner ici qu'il se trouve fréquemment des courbes de conductibilité qui sont des fonctions linéaires de la racine carrée de la concentration dans un système comme celui du chlorure de sodium dans l'ammoniac liquide ou celui des sels quaternaires dans un solvant organique. La portion linéaire de ces courbes est toujours à pente plus forte que la tangente d'ONSAGER. Ceci met en évidence l'association des ions que l'on trouve toujours dans les solvants où l'énergie potentielle de deux ions en contact est grande en comparaison avec l'énergie thermique. Dans un tel système, la courbe de conductibilité se rapproche finalement de la tangente théorique, mais seulement aux concentrations très faibles. Par conséquent il est erroné de conclure quoi que ce soit de la linéarité d'une courbe à pente forte, à moins de tenir compte de façon explicite de l'association des ions par paires. Cependant ceci constitue un autre sujet que nous ne pouvons approfondir ici.

Nous arrivons enfin au problème : établir de façon théorique la direction que prend la courbe de conductibilité réelle aux concentrations non nulles, étant donné le fait que nous avons une expression théoriquement valable pour la tangente limite à cette courbe. La solution de ce problème sera obtenue par un examen plus détaillé de l'équation qui décrit le mouvement des ions en solution.

Supposons que nous fassions l'expérience suivante. Considérons deux éléments de volume dV_1 et dV_2 dans une solution d'électrolytes (fig. 1). Supposons que ces éléments de volume soient grands en comparaison avec les distances ioniques ou moléculaires, de sorte qu'ils contiennent plusieurs ions. D'autre part, ces éléments de volume sont petits en comparaison avec les dimensions macroscopiques.

Nous allons définir la position de ces deux éléments de volume l'un par rapport à l'autre par un vecteur r_{21}. Le champ extérieur X agissant sur la solution spécifie une direction dans l'espace et θ est l'angle du vecteur r_{21} avec cette direction. Nous pouvons alors considérer la concentration relative des ions dans les deux éléments du volume comme étant une fonction de cet angle et de la distance entre les deux éléments de volume.

Supposons maintenant que nous ayons trois horloges qui ressemblent fort aux horloges dont on se sert pour jouer aux échecs. La première horloge va enregistrer le temps t_j pendant lequel un ion de l'espèce j est dans l'élément de volume dV_1. La seconde horloge va enregistrer le temps t_i pendant lequel un ion de l'espèce i se trouve effectivement dans dV_2. La troisième horloge va se mettre en mouvement chaque fois qu'un ion i entre dans l'élément dV_1 pendant qu'un ion j se trouve dans dV_2. Cette troisième horloge s'arrête lorsque l'un ou l'autre des ions i et j quitte l'élément de volume dV_1 ou dV_2. C'est-à-dire que la troisième horloge enregistre la fraction t_{ij} du temps total d'observation t pendant lequel nous aurons simultanément un ion i en dV_2 et un ion j

dans dV_1. Nous pouvons alors employer ces temps pour définir les fonctions de distribution qui vont décrire la concentration locale des ions. Le rapport t_j/t est proportionnel à la concentration n_j des ions de l'espèce j et aux dimensions de l'élément de volume, dV_1 : $t_j/t = n_j\, dV_1$

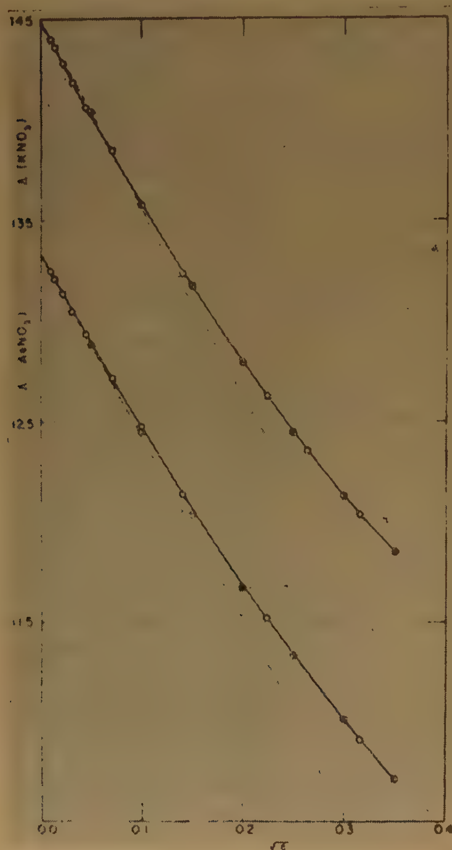


Fig. 1.

De la même façon, nous obtenons

$$t_i/t = n_i dV_2. \qquad (8)$$

En éliminant le temps t entre ces deux équations nous obtenons l'égalité des produits

$$f_{ji} = n_j n_{ji} = n_i n_{ij} = f_{ij} \qquad (9)$$

Nous emploierons cess produits pour définir les fonctions de distribution f_{ij} et f_{ji}.

Nous pouvons maintenant nous servir de ces fonctions pour établir une équation de continuité parce que nous savons que les ions ne sont ni créés ni détruits par leurs déplacements. Par un calcul très semblable au calcul de l'hydrodynamique, nous obtenons la relation suivante

$$\mathrm{div}_1\, (f_{ij}\mathbf{v}_{ij}) + \mathrm{div}_2\, (f_{ji}\mathbf{v}_{ji}) = 0 \qquad (10)$$

Dans cette équation, $\boldsymbol{v}$ représente le vecteur de la vitesse d'un ion. La vitesse d'un ion isolé est donnée par le produit du champ électrique, par la charge et le coefficient de friction de cet ion

$$v_j^0 = \mathrm{X}\varepsilon_j \omega_j. \qquad (11)$$

Dans une solution de concentration modérée la vitesse de l'ion dépendra de la force électrique totale, laquelle à son tour est la somme de la force électrique extérieure et des forces internes attribuables aux charges des ions voisins. Il sera également nécessaire de considérer le mouvement thermique des ions. Par conséquent nous avons pour la vitesse d'un ion i dans dV_2 aux concentrations plus grandes que zéro :

$$\boldsymbol{v}_{ji} = \boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{r}) + w_i(\mathbf{K}_{ji} - k\mathrm{T}\nabla_2\, ln\, f_{ji}). \qquad (12)$$

Ici le premier terme représente la vitesse locale du solvant dans lequel se trouve l'élément de volume dV_2; $\mathbf{K}_{ji}$ représente la force électrique totale qui s'exerce sur l'ion, tandis que le troisième terme correspond au courant de diffusion produit par le mouvement brownien des ions. A son tour, l'expression pour la force électrique totale est composée de trois termes

$$\mathbf{K}_{ji} = \mathrm{X}\varepsilon_i \boldsymbol{i} - \varepsilon_i\nabla_2\psi_i'(a) - \varepsilon_i\nabla_2\psi_j(\boldsymbol{r}). \qquad (13)$$

Le champ électrique extérieur produit le premier terme, l'assymétrie dans l'atmosphère de l'ion central produit le second, la présence d'un ion voisin j et de son atmosphère fournissent le troisième.

Le potentiel autour d'un ion est la somme de deux contributions : l'une $\psi^0(\boldsymbol{r})$ de symétrie sphérique et correspondant au cas d'équilibre en l'absence d'un champ extérieur, l'autre $\psi'(\boldsymbol{r})$ représentant l'asymétrie du potentiel produit par le mouvement des ions :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi^0(\boldsymbol{r}) + \psi'(\boldsymbol{r});\ \psi' \sim \mathrm{X} \qquad (14)$$

Le deuxième terme produira finalement l'effet de relaxation déjà mentionné plus tôt.

Nous poursuivrons la solution de ce problème de la façon suivante; d'abord, on substitue l'expression représentant la vitesse dans l'équation de continuité après y avoir substitué l'expression pour la force totale électrique. L'on obtient une équation différentielle partielle de second ordre du type suivant

$$\Delta f_{ji} - \gamma^2 f_{ji} = \varphi(\boldsymbol{r}). \qquad (15)$$

En substituant l'équation de Poisson dans celle-ci, nous obtenons une équation différentielle hétéro-

gène de quatrième ordre par laquelle nous déterminerons le potentiel

$$\Delta\Delta\psi_j - \gamma^2\psi_j = \varphi(r). \qquad (16)$$

Cette expression est essentiellement l'équation différentielle à partir de laquelle ONSAGER a pu obtenir la tangente limite.

Cependant, pour représenter les ions, il employa comme modèle des points chargés de volume négligeable, ce qui mène nécessairement à une loi limite. Nous procédons ici à l'intégration de l'équation, en employant une condition limite plus réaliste, à savoir que l'ion est représenté par une sphère chargée de diamètre a différent de zéro. La solution de cette équation différentielle mène à un champ de relaxation

$$\frac{\Delta X}{X} = -\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 g^2 \varkappa(1-\Delta_1)}{3DkT(1+g)}. \qquad (17)$$

qui diffère du résultat d'ONSAGER par le facteur algébrique, $(1 - \Delta_1)$ où Δ_1 est de l'ordre de $\varkappa_\alpha$. La quantité $(1 - \Delta_1)$ tend manifestement vers l'unité lorsque la concentration tend vers zéro. Par conséquent la diminution de la conductibilité avec l'augmentation de la concentration est quelque peu moins rapide que ne le prévoit l'équation d'ONSAGER.

Mais, pour obtenir cette équation, plusieurs approximations mathématiques ont été faites. Dans l'équation de continuité, nous n'avons retenu que les termes de l'équation différentielle qui sont proportionnels à la première puissance de la charge de l'ion témoin. Les termes négligés seraient de même ordre que ceux qui apparaissent quand on emploie un modèle de diamètre fini. L'esprit de suite demande par conséquent que ces termes négligés soient inclus dans l'équation différentielle. Les méthodes de la théorie de perturbation permettent d'aborder plus facilement la solution de ce problème. La première approximation n'étant pas faite, nous retenons cette fois-ci les termes en carrés des charges dans les termes hétérogènes de l'équation différentielle. Par des manipulations mathématiques convenables, l'on obtient une équation différentielle assez compliquée qui détermine les termes supplémentaires du potentiel. Ceux-ci sont employés pour calculer la conductibilité en fonction de la concentration. Le résultat de ce calcul quelque peu long est une équation de conductibilité de la forme suivante

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{\beta\sqrt{c}}{1+\varkappa a}\right)\left(1 - \frac{\Delta X}{X}\right) \qquad (18)$$

Les termes de relaxation contiennent maintenant de nouveaux termes de concentration à la première puissance et aussi des termes de la forme limite c log c. Ces derniers termes transcendants de l'équation sont d'un intérêt tout spécial. Leur origine se trouve dans le fait que nous avons retenu dans l'équation de continuité les termes quadratiques de la charge de l'ion témoin. Ces termes mènent à des équations différentielles hétérogènes du type suivant

$$\Delta g = e^{-\varkappa r}/r^n \qquad (19)$$

où n prend les valeurs de 2 jusqu'à 6.

A première vue, il peut sembler que l'intégration générale d'une telle équation soit extrêmement difficile, mais un moyen assez simple permet l'intégration directe en termes explicites. L'équation suivante

$$\Delta f = e^{-\varkappa r}/r \qquad (20)$$

peut être intégrée immédiatement; elle a la solution particulière

$$f = e^{-\varkappa r}/\varkappa^2 r \qquad (20')$$

Considérons ensuite l'équation différentielle

$$\Delta g = e^{-\varkappa r}/r^2 \qquad (21)$$

L'intégration n'est pas immédiate dans ce cas. Nous observons cependant que l'équation contient le paramètre $\varkappa$ qui est fonction de la concentration. Considérons maintenant le potentiel comme une fonction de la concentration à une distance constante de l'ion témoin. Dans ce cas la différentiation partielle de l'équation précédente par rapport à $\varkappa$ nous donne

$$\Delta(\partial g/\partial\varkappa) = -e^{-\varkappa r}/r \qquad (22)$$

(L'opérateur $\partial/\partial_\varkappa$ évidemment est interchangeable avec l'opérateur laplacien). Cette expression s'intègre immédiatement :

$$\partial g/\partial\varkappa = -e^{-\varkappa r}/\varkappa^2 r \qquad (23)$$

Nous avons obtenu ainsi le potentiel en fonction de $\varkappa$. L'intégrale de cette expression est

$$g(\varkappa r) = -\frac{1}{r}\int_{\varkappa}^{\infty} e^{-rt}dt/t^2 \qquad (24)$$

et le calcul de l'intégrale donne finalement

$$g(\varkappa r) = -\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} + \int_{\varkappa r}^{\infty} e^{-x}dx/x \qquad (25)$$

où $g(\varkappa, r)$ est la solution de l'équation (21).

On remarque que l'intégrale exponentielle apparaît ici. Pour de petites valeurs de la variable indépendante, l'approximation suivante décrit cette fonction

$$\int_{\varkappa}^{\infty} e^{-s}ds/s = \mathrm{Ei}(\varkappa) = -0{,}5772 - ln\,\varkappa + \varkappa - \varkappa^2/2 + \cdots \qquad (26)$$

Dans l'équation finale, ces termes apparaissent multipliés par la première puissance de la concen-

tration; par conséquent, la singularité logarithmique ne cause aucune difficulté, puisque la limite de $\varkappa \ ln \ \varkappa$ est nulle. C'est l'apparition de ces fonctions transcendantes dans l'équation de conductibilité qui rendit impossible toute approximation purement algébrique.

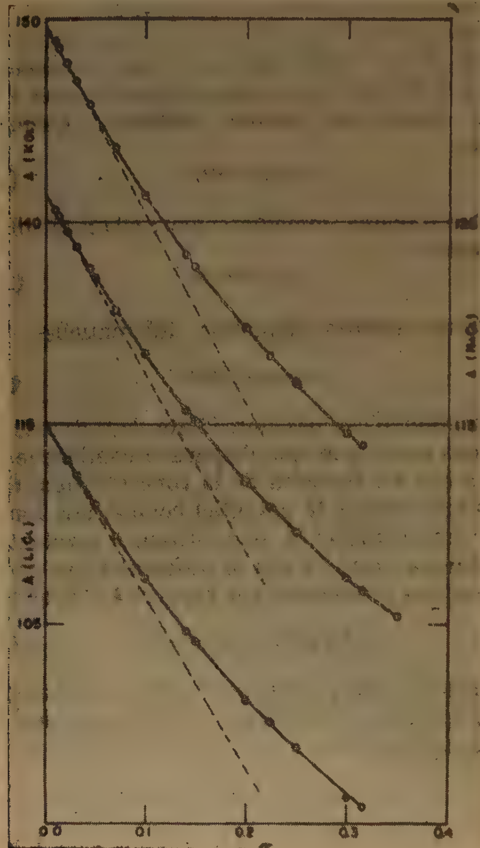


Fig. 2.

La nouvelle équation de conductibilité se réduit à la forme suivante aux concentrations modérées

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha\Lambda_0\sqrt{c}\,(1 - \Delta_1 + \Delta_2) - \beta(1 + \Delta_3)\sqrt{c}. \quad (27)$$

Dans cette équation les Δ_s sont des fonctions compliquées de a et de $\varkappa a$. Les termes élevés influencent et l'électrophorèse et la relaxation. La modification correspondante de l'électrophorèse est très simple : la valeur d'Onsager est simplement divisée par la quantité $(1 + \varkappa a)$, comme Onsager et Fuoss l'ont démontré en 1932. Comme la concentration est proportionnelle à $\varkappa^2 a^2$, ce terme au dénominateur fait que la courbe de conductibilité devient concave vers le haut. Les termes que nous venons de discuter, à savoir l'effet du volume réel de l'ion l'effet de la vitesse du solvant dans la relaxation et la rétention de termes plus élevés dans l'équation de continuité agissent aussi dans la même direction. Le résultat de tout cela est que nous obtenons une courbe de conductibilité qui est concave vers le haut, ce qui est en accord avec les observations faites sur les électrolytes forts dissous dans l'eau. J'aimerais aussi signaler que l'équation contient seulement deux constantes arbitraires, Δ_0 et a et que toutes les deux ont une signification physique bien définie.

Les deux figures 2 et 3 illustrent la comparaison de l'équation avec l'observation. La figure 2 résume les données pour le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de lithium dissous dans l'eau. Les courbes sont calculées d'après les équations théoriques et les cercles indiquent les points expérimentaux. La figure 3 montre les résultats obtenus pour les nitrates d'argent et de potassium. Dans ces cas aussi, la théorie et les résultats expérimentaux sont en accord presque parfait. Les données sont celles obtenues dans un travail très précis fait par Shedlovsky à l'Institut Rockfeller en 1932.

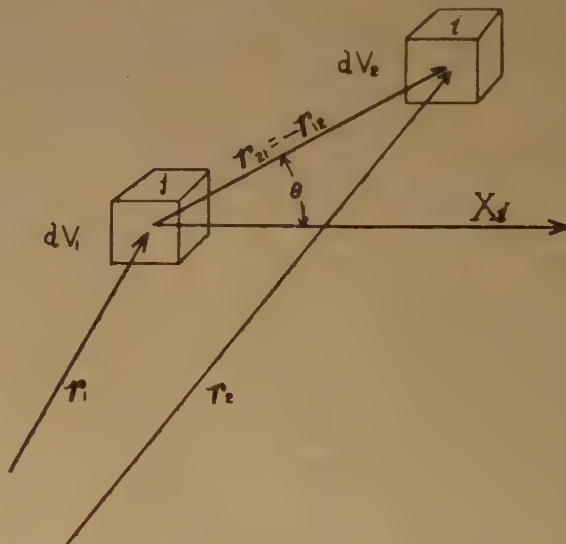


Fig. 3.

En examinant notre résultat de façon critique, il est nécessaire de souligner les limitations suivantes. Nous avons négligé un certain nombre d'effets qui auraient aussi donné des termes linéaires par rapport à la concentration. Ainsi nous n'avons pas tenu compte de l'influence de la concentration de l'électrolyte sur la constante diélectrique. La viscosité du solvant dépend aussi de la concentration. Par ailleurs il a été supposé que le champ ionique total

s'obtient par superposition des champs des ions individuels. Nous avons aussi négligé le volume des ions par rapport au volume total de la solution. En outre nous n'avons pas encore terminé l'étude d'une influence cinétique causée par l'impact réciproque des ions de charges opposées et qui donne lieu à un terme de conductibilité linéaire. Sans doute y a-t-il d'autres effets de ce genre que nous n'avons pas encore découverts. Néanmoins il me paraît que l'équation représente de façon précise tant les termes transcendants de l'ordre de $c \log c$ que les termes linéaires provenant de l'équation différentielle fondamentale. L'accord complet dans la région des concentrations modérées entre l'équation théorique et les résultats expérimentaux suggère, soit que les termes négligés sont peu importants, soit qu'ils sont de signes opposés et s'éliminent par compensation réciproque. Encore faut-il se rappeler que toutes les approximations mathématiques et physiques qu'il était nécessaire de faire dans les calculs ont été absorbés dans le paramètre a. Le fait que cette distance soit de l'ordre de 4 à 5 Angström, c'est-à-dire de dimensions physiques raisonnables, confirme que le calcul est plausible.

Nous n'avons pas essayé d'adapter notre équation aux données de la région des concentrations élevées pour plusieurs raisons. La première est évidemment le nombre important d'effets linéaires que je viens de mentionner. La seconde est le fait que notre équation différentielle n'est encore qu'une approximation, puisque des termes plus élevés ont été négligés dans sa dérivation. Mais il paraît inutile d'intégrer l'équation de façon plus complète. La raison en est la suivante : les approximations mathématiques qui ont été faites sont suffisamment précises pour des valeurs de $\varkappa a$ allant jusqu'à peu près 0,2 à 0,3. En solution aqueuse $\varkappa a$ est à peu près égal numériquement à la racine carrée de la concentration, ce qui signifie que nos approximations mathématiques sont valables jusqu'aux normalités de 0,05 à 0,10. C'est précisément jusqu'à cette région-là que notre équation est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Considérons maintenant la signification physique de la quantité $\varkappa a$.

La distance a est le diamètre approximatif d'un ion. D'autre part $(1/\varkappa)$ est la distance entre cet ion et l'endroit où la densité électrostatique de l'atmosphère ionique atteint sa valeur maximum. Ainsi, pour la valeur 0,3 de $\varkappa a$, la région de densité maximum sera à peu près à une distance de trois diamètres de notre ion. Il faut se rappeler que toutes les dérivations comprenant la quantité $\varkappa$ ont à leur base l'équation de Poisson d'après laquelle tous les ions, à l'exception de l'ion témoin, peuvent être remplacés par une distribution continue de charges. Dans celle-ci tout ion perd évidemment son identité. L'expérience a montré que cela est en effet un modèle excellent pour des solutions électrolytiques aux concentrations faibles. Par contre dans la région des concentrations où $\varkappa a$ est plus grand que 0,3 environ, il sera certainement nécessaire de tenir compte des termes de fluctuation, c'est-à-dire de l'action conjuguée des ions par paires. En d'autres termes, les approximations mathématiques de la présente dérivation sont satisfaisantes dans la région dans laquelle notre modèle physique est valable. Aux concentrations plus élevées nos approximations mathématiques comme le modèle de Debye se solderaient par un échec. Évidemment il n'y a aucune raison pour poursuivre les approximations mathématiques à un degré supérieur de précision si le modèle auquel le calcul est appliqué n'est plus un modèle ayant un sens réel.

En résumé, nous avons considéré la conductibilité des électrolytes forts aux concentrations non nulles. Par l'intégration des termes plus élevés dans l'équation de continuité, il a été possible d'évaluer l'effet de ces termes et d'arriver finalement à une équation de conductibilité qui est en accord avec les résultats expérimentaux dans le premier domaine de concentrations à partir de zéro. Ainsi nous avons la satisfaction esthétique d'avoir obtenu une équation de conductibilité qui est valable à des concentrations réelles au lieu d'avoir seulement la tangente limite à la courbe observée. En outre, nos calculs démontrent les limitations de l'approximation de Debye au problème des électrolytes. Il nous semble qu'une extension de ces équations à des concentrations où $\varkappa a$ dépasse environ 0,3 serait complètement illusoire. En effet, il serait possible d'obtenir un accord arithmétique, mais le résultat n'aurait alors aucune signification physique dans le sens d'une corrélation entre un modèle valable et une équation qui en résulte.

Enfin, le résultat s'annonce très utile dans un problème apparenté, celui de l'association des ions. Dans les solvants de constante diélectrique intermédiaire, tels que le méthanol et le nitrobenzène, les valeurs de la conductibilité se placent sur des courbes qui coïncident presque avec la tangente d'Onsager. Si la constante diélectrique est diminuée par l'addition de solvants non-polaires, tels que le benzène ou le tétrachlorure de carbone, ces courbes deviennent concaves vers le bas et indiquent clairement le phénomène de l'association des ions. Étant donné que l'équation réelle de conductibilité pour des électrolytes non-associées exige une courbe concave vers le haut et que la courbe de conductibilité dans le nitrobenzène se trouve sur la tangente limite, il doit se produire une compensation de deux effets. Les termes les plus élevés que nous venons de discuter causeraient une augmentation de la conductibilité, tandis que l'association corres-

pondrait à une diminution (par rapport à la tangente limite). En ayant maintenant une approximation théorique pour les termes positifs, nous pouvons considérer l'écart entre cette approximation théorique et la courbe de conductibilité observée comme une mesure de la diminution due à l'association des ions. De cette façon, nous pourrons calculer les constantes d'association dans des systèmes qui jusqu'à présent étaient complètement en dehors des moyens de nos méthodes de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. M. Fuoss et L. Onsager. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1955, **41**, 274, 1010.
(2) P. Debye et E. Hückel. — *Physik. Z.*, 1923, **24**, 185, 306.
(3) L. Onsager. — *Physik. Z.*, 1926, **27**, 388; 1927, **28**, 277.
(4) L. Onsager et R. M. Fuoss. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2689.
(5) T. Shedlovsky. — *Journn. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1411.

N° 63. — ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE THERMODYNAMIQUE DES MACROMOLÉCULES-POLYÉLECTROLYTES

I. — Théorie scalaire des macromolécules en solution diluée,

par Claude MARMASSE

[*Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris, V*e.]

(*Manuscrit reçu le* 19.4.56.)

SOMMAIRE

On développe une théorie scalaire de la thermodynamique des solutions de polyélectrolytes, où intervient la géométrie de la molécule. L'analyse du processus d'ionisation conduit à la considération de « processus élémentaires » à partir desquels on calcule les principales fonctions thermodynamiques par l'emploi généralisé de fonctions de distribution. On définit notamment des entropies de distribution et on construit un modèle thermodynamique de la solution vis-à-vis de ses propriétés electriques. A partir de ce modèle, on fournit une première approximation du potentiel en un point quelconque de la solution.

PLAN

La thermodynamique classique appliquée aux solutions de macromolécules ne constitue qu'une approximation peu satisfaisante : la grande dispersion relative des charges dans l'espace interdit toute assimilation de la macromolécule à une charge ponctuelle porteur de n charges élémentaires (théorie de Debye-Hückel appliquée aux macromolécules). On constate en effet que la géométrie de la macromolécule est un élément important qui intervient explicitement dans un certain nombre des fonctions qu'on est amené à utiliser.

On a cherché à tourner cette difficulté en supposant une répartition homogène des charges d'ionisation sur la molécule, ou une répartition gaussienne. Mais on trouve qu'en réalité la fonction de répartition n'est pas gaussienne si l'on admet qu'une statistique de Boltzamnn règle la fixation d'une charge donnée en un endroit donné de la macromolécule.

Cette dernière hypothèse est, à l'heure actuelle, la plus raisonnable et nous l'appliquerons aux énergies d'interaction des diverses charges de la macromolécule supposée rigide (le cas d'une macromolécule non infiniment rigide sera traité ultérieurement). C'est en particulier par l'intermédiaire de cette statistique que la géométrie de la macromolécule est introduite dans les calculs : cette hypothèse d'une géométrie déterminée et pratiquement constante au cours du temps a un sens physique indiscutable, pour toute une classe au moins de macromolécule, les kératines par exemple. Nous n'introduirons pas ici d'une façon explicite les liaisons hydrogènes qui maintiennent constantes les structures de telles macromolécules : étant donné que le calcul ne porte que sur des variations d'énergies d'interaction, cela revient à admettre que ces liaisons (ainsi que toutes les liaisons autres qu'électrostatiques) sont constantes.

Autrement dit, nous assimilerons ici, une macromolécule à un ensemble de n charges *possibles* et fixes. Nous désignerons par $\varphi(r)$ le potentiel électrostatique entre deux charges de même signe situées à la distance r l'une de l'autre et nous noterons φ_{il} le potentiel entre les deux points d'indices i et l de la macromolécule dont la structure sera décrite par des coordonnées μ_i ($i = 1, 2, \ldots, n$).

On notera également :

D : la constante diélectrique du milieu,
k : la constante de Boltzmann,
T : la température absolue.

1. Fonction de répartition « intramoléculaire » pas à pas.

Considérons une macromolécule complètement ionisée (2), donc porteur de n charges e^- distinctes, et une charge e^+ qui vient se fixer sur la molécule en μ_l. Soit φ_{1l} l'énergie d'interaction des $n-1$ charges e^- restantes, et soit ψ_{10} l'énergie d'interaction minimale définie par l'équation variationnelle :

$$\delta\psi_{1l} = 0$$

On a :

$$2(\psi_{1l} - \psi_{10}) = \sum_{i,j\neq l} e_i e_j \varphi_{ij} - \sum_{i,j\neq l_0} e_i e_j \varphi_{ij}$$

$$= \sum_{i,j\neq l_0, l} e_i e_j \varphi_{ij} + \sum_{i\neq l_0} e_i e_{l_0} \varphi_{il_0} - \left\{ \sum_{i,j\neq l, l_0} e_i e_j \varphi_{ij} + \sum_{i\neq l} e_i e_l \varphi_{il} \right\}$$

$$= -e^2 \sum_{i\neq l_0} \varphi_{il_0} + e^2 \sum_{i\neq l} \varphi_{il}$$

La probabilité π_{1l} que dans la première charge qui se fixe le fasse en μ_1 est (1) :

$$\pi_{1l} \propto \exp\left(-\frac{1}{DkT}|\psi_{1l} - \psi_{10}|\right)$$

On définit de même des π_{jl} :

$$\pi_{jl} \propto \exp\left(-\frac{1}{DkT}|\psi_{jl} - \psi_{j0}|\right)$$

[Nous appellerons dans toute la suite j le degré (ou l'ordre) d'ionisation.]

On définit enfin des constantes de normalisation a_j par

$$\begin{cases} \pi_{jl} = a_j \exp\left(-\frac{1}{DkT}|\psi_{jl} - \psi_{j0}|\right) \\ \sum_l \pi_{jl} = 1 \end{cases}$$

On a évidemment ;

$$\pi_n = 1$$

Les π_{jl} sont des fonctions aléatoires caractéristiques d'un processus aléatoire en chaîne; ce ne sont pas des fonctions gaussiennes au sens classique du terme. (2)

1) Nous introduisons dès maintenant la notation en valeurs absolues parce que c'est le cas de la théorie thermodynamique scalaire des macromolécules amphotères.

(2) Pour fixer la terminologie et simplifier l'écriture nous traiterons plus précisément ici le cas d'un polyacide.

2) Dans le cas de distributions continues, les quantités précédentes s'écrivent :

soit :

$$\pi_{jl} = a_j \exp\left(-\frac{1}{DkT}|\psi_{jl} - \psi_{j_0}|\right)$$

$$\int_{\psi_{j_0}}^{\infty} \pi_{jl} d\psi_{jl} = 1$$

soit :

$$a_j = \frac{1}{DkT}$$

2. Énergies libres et constantes d'équilibre.

A chaque stade de l'ionisation (c'est-à-dire à chaque ordre j) et à chaque emplacement μ_l, correspond une constante d'équilibre K_{jl}.

La constante d'équilibre moyenne $\overline{K}_j$ correspondant à l'ordre d'ionisation j est donc :

$$\overline{K}_j = \frac{\sum_l \pi_{jl} K_{jl}}{\sum_l \pi_{jl}} = \sum_l \pi_{jl} K_{jl},$$

d'après la condition de normalisation des π_{jl}; les K_j sont des valeurs expérimentales connues ou susceptibles de l'être facilement (cf. les pK) mais on peut s'attendre à trouver une influence des K_{jl} pour l variable (c'est-à-dire une influence de $\frac{\partial}{\partial \mu_l} K_{jl}$ dans un certain nombre de phénomènes physiques (ex. forme des raies ou des bandes, qui doivent s'élargir) ou biochimiques (cf. théorie du « key and lock », réactions antigènes-anticorps).

Aux K_{jl} correspondent des énergies libres standards F^0_{jl}, et on peut écrire *pour chaque processus élémentaire* l'équation de la thermodynamique classique :

$$F^0_{jl} = -RT \operatorname{Log} K_{jl}$$

d'où

$$\overline{F}^0_j = -RT \frac{\sum_l \pi_{jl} \operatorname{Log} K_{jl}}{\sum_l \pi_{jl}} = -RT \sum_l \pi_{jl} \operatorname{Log} K_{jl}$$

On a donc :

$$\overline{F}^0_j \neq -RT \operatorname{Log} \overline{K}_j$$

puisque les opérateurs Σ et Log ne commutent pas.

Autrement dit, la géométrie de la macromolécule intervient dans la loi qui lie, pour chaque ordre

d'ionisation, l'énergie libre standard moyenne et la constante d'équilibre moyenne.

3. Entropries de distribution.

On peut associer à chaque distribution $\{j, l\}$ une entropie S_{jl} par molécule :

$$S_{jl} = kT \operatorname{Log} \pi_{jl} + \frac{\psi_{jl}}{DT}$$

La variation moyenne relative d'entropie par ordre d'ionisation

$$\Delta S_j = \frac{\sum_l \pi_{jl}(S_{jl} - S_{j_0})}{\sum_l \pi_{jl}}$$

est nulle. Il en est de même de la variation moyenne relative d'entropie totale.

$$\Delta S \propto \sum_{j=1}^{n} \theta_j \overline{\Delta S_j}$$

où θ_j est la probabilité de distribution relative à l'ordre d'ionisation j (1).

4. Fonction de répartition intramoléculaire.

La probabilité $\mathfrak{L}_{1l}$ qu'une molécule complètement ionisée fixe un ion en μ_l est égale au produit de la probabilité p_1 qu'elle fixe un ion par la probabilité de répartition intramoléculaire « pas à pas » en μ_l.

En désignant par la notation classique $[e_j]$ l'activité (indépendante des μ_l) des ions e^+ relative à l'ordre d'ionisation j, on a :

$$p_1 = \frac{\overline{K_1}[e_1]}{1 + \overline{K_1}[e_1]}$$

d'où

$$\mathfrak{L}_{1l} = p_1\pi_{1l} = \frac{\overline{K_1}[e_1]}{1 + \overline{K_1}[e_1]}\pi_{1l}$$

On définit de même :

$$p_j = \frac{\overline{K_j}[e_j]}{1 + \overline{K_j}[e_j]}$$

et

$$\mathfrak{L}_{jl} = \frac{\overline{K_j}[e_j]}{1 + \overline{K_j}[e_j]}\pi_{jl}$$

(1) Ceci pourrait expliquer le fait que l'application de la théorie classique ait été longtemps considérée comme satisfaisante.

La probabilité $\mathfrak{L}_l$ de trouver un événement en μ_l s'écrit :

$$\mathfrak{L}_l = \sum_j \mathfrak{L}_{jl} = \sum_j p_j\pi_{jl}.$$

On en déduit la probabilité $\mathfrak{L}$ de trouver au moins un événement sur la molécule :

$$\mathfrak{L} = \sum_l \mathfrak{L}_l = \sum_l \sum_j p_j\pi_{jl}$$

soit, en échangeant l'ordre des sommations à droite :

$$\mathfrak{L} = \sum_j p_j \sum_l \pi_{jl}$$

et en tenant compte de la condition de normalisation des π_{jl} :

$$\mathfrak{L} = \sum_j p_j$$

La probabilité de trouver au moins un événement sur la molécule n'est donc fonction de la géométrie de la molécule que par l'intermédiaire des constantes d'équilibre moyennes (à activités données) relatives à chaque degré d'ionisation.

5. Modèle thermodynamique.

On est ainsi amené à définir une constante moyenne d'équilibre $\overline{\overline{K}}$ par, dans le cas où $[e_i]_{i=1,2,\dots n} = c^{te} = [e]$, (cas d'un polymère en solution diluée).

$$\frac{\overline{\overline{K}}[e]}{1 + \overline{\overline{K}}[e]} = \frac{1}{n}\sum_j \frac{\overline{K_j}[e]}{1 + \overline{K_j}[e]}$$

On a d'ailleurs

$$\frac{\overline{\overline{K}}[e]}{1 + \overline{\overline{K}}[e]} = \frac{\mathfrak{L}}{n}$$

c'est-à-dire qu'il y a une corrélation étroite entre la constante de dissociation moyenne $\overline{\overline{K}}$ et la probabilité, relativement à un motif du polymère, de trouver au moins un événement sur la molécule.

$\overline{\overline{K}}$ n'est pas la constante d'équilibre moyenne trouvée expérimentalement. Cette dernière fait intervenir la loi de distribution θ_j relative aux divers ordres d'ionisation, et on a (en normalisant à l'unité) :

$$K^* = \frac{\sum_j \theta_j \overline{K_j}}{\sum_j \theta_j}$$

Or chaque réaction d'ordre j qui se produit effectivement conduit à un ordre d'ionisation $j - 1$.

D'où :

$$\theta_j = p_j \Big/ \sum_j p_j = p_j \Big/ \mathfrak{L}$$

On en déduit K* :

$$K^* = \frac{1}{\mathfrak{L}} \sum_j p^f K_j$$

ou en mettant en évidence la constante $\overline{K}$ qui a un sens physique bien déterminé :

$$K^* = \sum_j \frac{1 + K[e]}{1 + K_j[e]} \frac{K_j^2}{K}$$

A $\overline{K}^*$ on peut faire correspondre dans le spectre des j un degré d'ionisation moyen λ^*, et une fonction π.

L'équation d'équilibre

$$(n - \lambda^*)e^- + e^+ \rightleftharpoons (n - \lambda^* - 1)e^-$$

constitue alors un modèle thermodynamique de la solution macromoléculaire vis-à-vis de *certaines* fonctions.

On a en effet :

$$\overline{F^0} = \frac{-RT \sum_j \theta_j \overline{F^0_j}}{\sum_j \theta_j} = -RT \sum_j \theta_j \sum_l \pi_{jl} \operatorname{Log} K_{jl}$$
$$\neq -RT \operatorname{Log} \overline{K}^*.$$

6. Première évaluation du potentiel en un point de la solution.

Nous calculerons le potentiel en un point de la solution macromoléculaire sur le modèle statistique construit précédemment. Nous admettrons que les $\lambda^* - 1$ premières charges qui se sont fixées sur la macromolécule supposée complètement ionisée à l'origine l'ont fait aux endroits les plus probables, c'est-à-dire aux μ_j^0 solutions de $\delta\psi_{jl} = 0 \neq (j = 1, 2 \ldots, \lambda^* - 1)$.

La probabilité que les $\lambda^* - 1$ premières charges se fixent aux μ_j^0 correspondants et la $(\lambda^*)^{\text{ième}}$ en μ_l^0 est

$$\pi_{\lambda^* l} \prod_{j=1}^{\lambda^*-1} a_j \leqslant \prod_{j=1}^{\lambda^*} a_j$$

On remplace ainsi une statistique portant sur λ^* paramètres par une statistique portant sur 1 paramètre, ce qui correspond aux cas de probabilité maximale.

On peut partager l'ensemble $\{\alpha\}$ des n emplacements des charges sur la molécule en 2 ensembles :

1) un ensemble $\{\beta\}$ de $\lambda^* - 1$ emplacements vides et *fixes* correspondant aux

$$\mu_j^0 \neq (j = 1, 2, \ldots, \lambda^* - 1);$$

2) un ensemble $\{\gamma\}$ correspondant à $(n - \lambda^* - 2)$ charges e^- et 1 charge e^+.

Le potentiel V_α en un point X de la solution (nous affecterons au point X l'indice ξ mais ce dernier ne sera écrit que lorsqu'une ambiguïté quelconque sera à craindre) :

$$V_\alpha = V_\beta + V_\gamma$$
$$= V_\gamma$$

puisque $V_\beta \equiv 0$

D'où le potentiel moyen en X :

$$\overline{V_\xi} = \frac{\sum_l \pi_{\lambda^* l} V_\gamma}{\sum_l \pi_{\lambda^* l}} = \sum_l \pi_{\lambda^* l} V_\gamma$$

Explicitons V_γ :

$$V_\gamma = \sum_{j \in \gamma} e_j \varphi_{j\xi}$$
$$= e^- \sum_{\substack{j \in \gamma \\ j \neq l}} \varphi_{j\xi} + e^+ \varphi_{l\xi}$$
$$= e^- \sum_{j \in \gamma} \varphi_{j\xi} + 2e^+ \varphi_{l\xi}$$

On peut ainsi (en appliquant le principe de superposition) séparer V_γ en un terme constant et un terme aléatoire.

$$V_\xi = e^- \sum_{j \in \gamma} \varphi_{j\xi} + 2e^+ \varphi_{l\xi}.$$

D'où le potentiel moyen en X :

$$\overline{V_\xi} = e^- \sum_{j \in \gamma} \varphi_{j\xi} + 2e^+ \sum_l \pi_{\lambda^* l} \varphi_{l\xi}$$
$$= e^+ \sum_{j \in \gamma} (2\pi_{\lambda^* j} - 1) \varphi_{j\xi}$$

7. Conclusion partielle.

Les calculs précédents qui mettent en évidence l'influence de la structure (géométrique et électrique) moléculaire sur les diverses fonctions thermodynamiques, montrent dans quel sens peut se développer la théorie des solutions de macromolécules polyélectrolytes. Il convient de noter, que les résultats énoncés ci-dessus ont une portée plus grande ; en par-

ticulier la structure des équations auxquelles nous avons abouti est indépendante du type de loi de probabilité adoptée (3).

La notion de fonction de répartition ou de distribution constitue un des fondements de l'axiomatique appliquée ici : cette fonction est un des des éléments essentiels qui permettent de définir des fonctions thermodynamiques douées de sens physique et accessibles à la mesure expérimentale.

Signalons enfin qu'une méthode analogue (d'axiomatique identique) permet l'étude des solutions de polyélectrolytes de rigidité finie, et de traiter explicitement le cas des amphotères (protéines). Les calculs correspondants seront publiés ultérieurement.

(3) Cl. Marmasse. — *C.R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, p. 2810.

No 64. — ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES LIAISONS AROMATIQUES. APPLICATIONS AU PROBLÈME DE L'ACTIVITÉ CANCÉROGÈNE DES HYDROCARBURES

par Gaston BERTHIER, Hélène BERTHOD et Alberte PULLMAN

[*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie théorique, 34, rue d'Ulm, Paris, Ve.*]

(Manuscrit reçu le 11.4.56.)

SOMMAIRE

L'étude théorique de la réactivité chimique des liaisons aromatiques par les différents procédés qui dérivent de la méthode des orbitales moléculaires LCAO, présente de nombreuses difficultés. En particulier, des grandeurs comme l'indice de liaison ou l'énergie d'orthopolarisation ne donnent pas une interprétation satisfaisante des propriétés expérimentales pour l'ensemble des dérivés substitués des hydrocarbures. Les auteurs analysent les raisons de ces désaccords et proposent une nouvelle méthode d'étude de la réactivité des liaisons aromatiques, fondée sur la représentation des fonctions d'onde moléculaires des électrons π non plus par des combinaisons d'orbitales atomiques mais par des combinaisons d'orbitales de liaison. La méthode permet d'éviter les difficultés propres à l'approximation LCAO et fournit des résultats en accord avec l'expérience aussi bien pour les hydrocarbures fondamentaux que pour les dérivés substitués. L'étude des dérivés méthylés du benzanthracène par ce procédé confirme les théories de A. et B. Pullman sur la relation entre la réactivité de la région K et le pouvoir cancérogène de ce type de molécules.

Pour étudier théoriquement la réactivité des liaisons carbone-carbone des composés aromatiques envers les réactifs spécifiques de la double liaison (ozone, tétroxyde d'osmium, etc...), on peut comme dans le cas de la substitution aromatique ou bien utiliser les caractéristiques structurales de la molécule isolée, telles qu'elles sont fournies par la méthode des orbitales moléculaires par exemple, ou bien chercher à évaluer l'énergie d'activation de la réaction en se donnant un modèle approprié pour la molécule dans l'état de transition [1].

Quand on veut interpréter la réactivité des liaisons aromatiques à l'aide du diagramme moléculaire de la molécule isolée, il semble assez naturel d'admettre que l'indice π d'une liaison, c'est-à-dire son caractère de double liaison, détermine l'aptitude de celle-ci à subir des additions : cette hypothèse traduit le fait qu'une double liaison conjuguée est en général moins réactive qu'une liaison éthylénique pure, et d'autant moins réactive que la conjugaison est forte. Une telle conception explique assez bien la réactivité relative des différentes liaisons d'un même composé et dans une certaine mesure les variations de réactivité dans une série d'hydrocarbures voisins, à condition de rester dans le domaine des hydrocarbures non substitués. Mais elle ne peut s'étendre sans contradictions à l'ensemble des dérivés substitués des hydrocarbures aromatiques ; ainsi, il a été montré [2, 3] sur l'exemple du benzanthracène que l'introduction d'un méthyle provoque une diminution de l'indice de la liaison mésophénanthrénique [liaison la plus réactive de ce composé, appelée aussi région K[2]], qui est en opposition avec l'augmentation de réactivité de cette liaison envers le tétroxyde d'osmium. Il semble que le désaccord tienne au caractère électrophile des réactions d'addition considérées : alors que dans les hydrocarbures non substitués les charges électriques π portées par les différents carbones paraissent ne jouer aucun rôle, parce qu'elles sont toutes égales pratiquement à l'unité, l'introduction d'un substituant entraîne des variations de charge qui permettent de mieux mettre en évidence le caractère électrophile du réactif. D'ailleurs l'examen des résultats relatifs aux hydrocarbures non substitués eux-mêmes n'est pas sans soulever des difficultés ; ainsi, la région K du benzo-3,4 pyrène possède un indice π extrêmement voisin (0,7837) de celui du benzanthracène (0,7833) pour une réactivité deux fois plus grande. En réalité la réactivité d'une liaison aromatique paraît bien dépendre de l'ensemble des caractéristiques structurales de la région attaquée : indice de la liaison, charges et valences libres des atomes terminaux, polarisabilités, etc..., mais comme il est impossible de déterminer *a priori* l'importance de ces différents facteurs, on ne peut arriver de la sorte à une théorie réellement homogène.

Dans l'état actuel des choses, il ne saurait être

question de calculer l'énergie d'activation de réactions aussi compliquées que celles de la chimie aromatique. Néanmoins on peut obtenir des renseignements valables sur la réactivité relative de composés d'une même série en considérant seulement les variations de l'énergie des électrons π de la molécule entre l'état initial et l'état de transition (cf. ([1, 2])]. Pratiquement, pour effectuer le calcul, on doit adopter une représentation simplifiée du système conjugué dans l'état de transition. Sur ces bases Brown ([4]) a développé une théorie des réactions d'addition fondée sur l'hypothèse, énoncée d'ailleurs antérieurement par Kooyman et Ketelaar ([5]), que la localisation de deux électrons π sur la liaison attaquée, c'est-à-dire sa transformation en liaison éthylénique pure, représente de façon satisfaisante les modifications du système conjugué sous l'influence du réactif. L'énergie des électrons π dans l'état de transition est alors égale à l'énergie du système conjugué qu'on obtient en enlevant de la molécule initiale les deux atomes de la liaison attaquée, plus celle d'une double liaison isolée. La différence entre l'énergie des électrons π de la molécule initiale et celle de la molécule ainsi polarisée, qu'on appelle *énergie d'orthopolarisation* (EOP), est considérée comme la grandeur qui détermine de façon essentielle les variations de l'énergie d'activation.

Du point de vue théorique, la méthode de Brown appelle quelques remarques : 1° Elle semble postuler implicitement un mécanisme d'addition en un temps, de nature homolytique, intéressant simultanément les deux carbones de la liaison attaquée. Le mécanisme exact des réactions d'addition aromatiques est encore discuté, mais l'analyse des résultats expérimentaux relatifs à l'ozonisation, a conduit Wibaut et Sixma ([6]) à admettre que l'addition de l'ozone comporte tout d'abord une attaque électrophile du carbone le plus réactif de la liaison attaquée par l'atome central de O_3, chargé positivement ([7]); pour expliquer que le point d'attaque de l'ozone ne coïncide pas en général avec le sommet le plus réactif à l'égard des réactions de substitution électrophile, ces auteurs admettent que l'état de transition est en outre stabilisé par l'interaction électrostatique entre les pôles négatifs de O_3 et la charge positive apparue sur le carbone voisin de la position attaquée. 2° Il est facile de voir que l'énergie d'orthopolarisation de Brown est identique à la variation d'énergie de résonance entre l'état initial de la molécule et son état final après saturation de la liaison attaquée. A quelques variantes de langage près, la méthode de Brown se confond donc avec la vieille méthode d'étude des réactions chimiques proposée déjà par Huckel ([8]). Les renseignements qu'elle donne concernent en fait non l'énergie d'activation, mais la chaleur de la réaction; comme le remarque Brown lui-même ([4]), leur signification réelle dépend donc du parallélisme assez fréquent mais non nécessairement réalisé, entre les deux grandeurs.

Du point de vue pratique, les résultats fournis par le calcul des énergies d'orthopolarisation sont extrêmement voisins de ceux qu'on obtient par le seul examen des indices de liaison, et aussi insuffisants que ces derniers. Dans l'ensemble, ils sont en accord avec la réactivité relative observée pour les différentes liaisons d'un même hydrocarbure et parfois même pour des hydrocarbures différents. Il est intéressant de noter ici que la réactivité du benzopyrène (EOP $= 1{,}0298\,\beta$) reste sous-estimée par rapport à celle du benzanthracène (EOP $= 1{,}0316\,\beta$) (*). Mais c'est surtout dans le cas des hydrocarbures aromatiques substitués que la théorie rencontre de grandes difficultés. Selon Brown ([9]), la variation de l'énergie d'orthopolarisation provoquée par un substituant permet de prévoir la réactivité relative du dérivé substitué par rapport à l'hydrocarbure de base, sauf dans le cas des groupements alcoyles, que cet auteur considère comme des substituants anormaux. En réalité, l'examen des conditions dans lesquelles la méthode de Brown donne des résultats corrects, laisse à penser que la situation est beaucoup moins satisfaisante. Dans la méthode des orbitales moléculaires classique que cet auteur emploie, l'effet d'un substituant S sur un hydrocarbure aromatique R se manifeste essentiellement par la modification de l'intégrale coulombienne α_r du carbone qui le porte (ou qu'il remplace s'il s'agit par exemple d'un azote cyclique) et par l'apport éventuel de nouvelles orbitales atomiques à la conjugaison du système. D'après la théorie des perturbations, une modification $\delta\beta$ de l'intégrale α_r entraîne une variation d'énergie égale à :

$$q_r\delta\beta + \pi_{rr}\frac{(\delta\beta)^2}{2} + \cdots$$

où q_r et π_{rr} sont respectivement la charge et l'autopolarisabilité du carbone r dans l'hydrocarbure non substitué R. Quant à l'effet de conjugaison du substituant S, il se traduit pratiquement par une augmentation de l'énergie que possédaient les systèmes R et S isolés, de la forme :

$$k\sqrt{\pi_{rr}}\,\beta \qquad (k > 0)$$

où π_{rr} est comme précédemment l'autopolarisabilité du carbone r ([10]). Il en résulte que la présence du substituant S provoque une variation de l'énergie d'orthopolarisation relative à une liaison donnée

(*) Brown obtient pour le rapport des vitesses de réaction du benzopyrène et du benzanthracène une valeur en accord avec le résultat expérimental, parce qu'il emploie des EOP approchées (1,02 et 1,03β). Avec les valeurs exactes citées ici, on trouve un rapport de 1,1 au lieu de 2.

égale à

$$\Delta(\mathrm{EOP}) \simeq (q_r - q'_r)\delta\beta + (\pi_{rr} - \pi'_{rr})\frac{(\delta\beta)^2}{2} + k(\sqrt{\pi_{rr}} - \sqrt{\pi'_{rr}})\beta$$

q'_r et π'_{rr} désignant ici les grandeurs relatives à l'hydrocarbure R dans l'état de transition. Comme les charges q_r sont unitaires aussi bien pour l'état fondamental que pour l'état polarisé d'un hydrocarbure alternant, dans les hydrocarbures polybenzéniques cette expression se réduit à :

$$\Delta(\mathrm{EOP}) \simeq (\pi_{rr} - \pi'_{rr})\frac{(\delta\beta)^2}{2} + k(\sqrt{\pi_{rr}} - \sqrt{\pi'_{rr}})\beta$$

et ne dépend plus du signe du paramètre d'effet inductif δ. Par suite l'effet d'un substituant S placé en un endroit donné sur la réactivité d'une liaison déterminée d'un hydrocarbure aromatique devrait être la même, que le substituant soit caractérisé par un δ positif comme l'azote ou un δ négatif comme le méthyle. Cette conclusion ne paraît pas vérifiée par l'expérience : ainsi, dans la série du benzanthracène l'introduction d'un azote ou d'un méthyle ont des effets opposés sur la réactivité de la région K [voir (2)]. Comme les substituants à δ positifs sont les plus nombreux, il est permis de penser qu'il y a plutôt coïncidence heureuse entre les résultats théoriques de BROWN et les résultats expérimentaux qu'une anomalie véritable des substituants alcoyles.

Récemment, certaines modifications au calcul des énergies d'orthopolarisation ont été proposées, de manière à faire entrer explicitement en ligne de compte le caractère électrophile des réactions d'addition. A. PULLMAN et B. PULLMAN (2, 11) prennent pour point de départ l'idée que l'addition d'un réactif comme l'ozone ou le tétroxyde d'osmium met en jeu à la fois une attaque électrophile sur l'un des carbones de la liaison et une interaction spécifique avec le carbone voisin, et interprètent la réactivité des liaisons aromatiques à l'aide d'un indice complexe, égal à la somme de l'énergie d'orthopolarisation de la liaison (EOP) et de la plus faible des énergies de polarisation des atomes de carbone qui la forment ($\mathrm{EPC}_{\min}$). Les énergies de polarisation atomiques sont calculées par la méthode imaginée par WHELAND pour l'étude des réactions de substitution électrophiles (12), mais il y a lieu de remarquer que l'hypothèse d'une substitution radicalaire ou nucléophile n'entraînerait aucune modification des valeurs relatives aux hydrocarbures benzéniques non substitués, en raison des propriétés particulières des systèmes conjugués alternants. A. PULLMAN et B. PULLMAN ont étudié de la sorte les différentes familles d'hydrocarbures aromatiques non substitués et ont montré que l'indice complexe conduit à une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Ainsi le benzopyrène et le benzanthracène, dont les énergies d'orthopolarisation sur la région K seules sont très voisines, se trouvent nettement dissociées. Néanmoins cette méthode, ne correspond pas à un modèle défini de l'état de transition, puisqu'elle combine de façon empirique l'énergie d'orthopolarisation avec celle d'un modèle représentant une substitution électrophile pure. Tant que l'importance réelle de ces deux facteurs dans une réaction d'addition véritable n'est pas connue, l'étude des hydrocarbures *substitués* à l'aide d'un indice complexe de ce type semble difficile.

Un autre procédé, destiné également à mettre en relief les caractéristiques particulières des réactions d'addition, a été indiqué par NAKAJIMA (13). Celui-ci décrit la molécule dans l'état de transition par le processus d'orthopolarisation habituel, mais suppose par analogie avec les réactions de substitution relatives aux atomes, qu'il faut localiser quatre, deux ou zéro électrons π sur la liaison attaquée, selon que le réactif d'addition est électrophile, homolytique ou nucléophile. NAKAJIMA a montré sur l'exemple des benzanthracènes méthylés que ce procédé rend compte d'une façon assez satisfaisante de la réactivité des hydrocarbures substitués, si l'on admet que l'addition d'un réactif comme le tétroxyde d'osmium est une réaction électrophile. En outre, nous avons vérifié que les énergies de polarisation électrophile ($\mathrm{EOP}_{\text{él}}$) de NAKAJIMA fournissent un classement probablement correct de la réactivité relative des régions K des hydrocarbures benzéniques condensés (tableau I). On doit remarquer que le caractère électrophile des réactions d'addition

TABLEAU I

Composé	($\mathrm{EOP}_{\text{él.}}$) de la région K (en unités β)
Phénanthrène	4,474
Benzo-1,2 pyrène	4,430
Pyrène	4,268
Chrysène	4,251
Benzo-1,2 anthracène	4,162
Benzo-3,4 pyrène	4,070
Dibenzo-3,4,9,10 pyrène	4,015
Anthanthrène	3,774

considérées ici est une condition nécessaire au succès de la théorie de NAKAJIMA, car l'énergie de polarisation homolytique se confond avec l'énergie d'orthopolarisation habituelle et l'hypothèse d'une réaction d'addition nucléophile donne des résultats contraires à l'expérience.

La méthode de NAKAJIMA correspond donc à une description approchée très particulière de l'état de transition, qui nécessiterait des justifications

complémentaires. En fait, le modèle employé par NAKAJIMA pour décrire la molécule polarisée est acceptable pour les additions mettant en jeu un réactif électrophile symétrique comme OsO_4, mais semble difficilement compatible avec le schéma d'ozonisation de WIBAUT et SIXMA; il convient de signaler toutefois que ce schéma est encore discuté et que MEINWALD par exemple [14] lui a opposé récemment un mécanisme d'ozonisation symétrique.

Une nouvelle méthode d'étude des réactions d'addition.

Ainsi, quel que soit le procédé employé, l'étude des réactions d'addition aux liaisons par la méthode des orbitales moléculaires classique repose sur des fondements théoriques bien moins sûrs que celle des réactions de substitution intéressant les atomes. Pratiquement, alors que les réactions de substitution sont interprétées de façon convenable par le modèle de molécule polarisée de WHELAND [12], aucune description simple, complètement satisfaisante n'a pu être donnée pour les réactions d'addition. De fait, il est assez naturel que la méthode des orbitales moléculaires LCAO traduise beaucoup plus facilement les réactions relatives aux atomes que celles relatives aux liaisons, puisque les fonctions d'onde moléculaires qu'elle utilise sont construites à partir de fonctions d'onde atomiques.

Cette remarque conduit à penser que la plupart des difficultés rencontrées dans l'étude des réactions d'addition pourraient être évitées, si l'on choisissait une méthode dans laquelle les orbitales moléculaires seraient construites non plus à partir de fonctions d'onde atomiques mais à partir de fonctions d'onde de liaison. Plusieurs méthodes de ce genre ont été ébauchées [15]. Dans les méthodes les plus simples, les orbitales moléculaires sont représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales de liaison (LCBO) analogues à l'approximation LCAO de la méthode classique. Pour les hydrocarbures conjugués, on peut utiliser par exemple la méthode LCBO de BROWN et MATSEN [16], dont les approximations correspondent très étroitement à celles de la méthode classique. Les orbitales atomiques y sont remplacées par des orbitales de liaison, qu'on peut considérer comme les fonctions d'onde de l'atome « unitaire » équivalent; les définitions des charges et des indices de liaison se trouvent alors interchangées. Dans une telle méthode l'état de transition pour une réaction d'addition sur une liaison semble pouvoir être décrit naturellement par la localisation de l'orbitale de liaison correspondante, c'est-à-dire dans le cas de réactifs électrophiles par la localisation de deux électrons sur l'atome unitaire équivalent. La diminution d'énergie qui en résulte, constitue l'énergie de polarisation de la liaison (EPL) et représente de façon approchée la contribution des électrons π à l'énergie d'activation de la réaction. On doit noter que cette quantité est essentiellement différente cette fois de la variation ΔR de l'énergie de résonance entre l'état initial et l'état final de la molécule. A titre d'exemple, nous indiquons dans le tableau II les valeurs obtenues par cette méthode dans le cas des polyènes conjugués.

TABLEAU II

Composé	(en unités β_{LCBO})	
	EPL	ΔR
Ethylène	0	0
Butadiène	0,828	2,828
Hexatriène 1-2	0,992	2,636
Hexatriène 3-4	1,464	5,464

L'emploi de cette méthode pour les hydrocarbures polybenzéniques ne soulève pas de difficultés de principe, mais elle oblige à établir une nouvelle systématique générale analogue à celle développée dans la méthode LCAO pour la formation des équations séculaires et l'introduction des substituants. Aussi, comme il existe une correspondance étroite entre les deux méthodes, nous avons préféré chercher à transposer le calcul des énergies de polarisation de liaison dans le cadre de la méthode LCAO classique elle-même. Dans la méthode LCBO, on forme l'état polarisé de la molécule en affectant deux électrons à l'atome unitaire qui représente la liaison attaquée et en répartissant les $(n-2)$ électrons π restants sur le système conjugué résiduel (fig. 1). A ce dernier correspond dans la méthode LCAO un système à $(n-2)$ électrons, dont le déterminant séculaire se distingue du déterminant LCAO de la molécule initiale par un zéro à la place de l'intégrale d'échange relative à la liaison attaquée. En

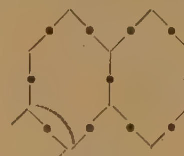


Fig. 1. — Le naphtalène dans la méthode LCBO.

méthode LCAO, l'énergie de polarisation de liaison (EPL) peut donc être définie comme la différence entre l'énergie des électrons π de la molécule initiale et celle du système précédent augmentée de l'énergie des deux électrons localisés. Dans le calcul des énergies

de polarisation, nous avons pris comme énergie des deux électrons localisés, non celle d'une liaison éthylénique, mais celle d'électrons localisés sur un carbone isolé.

Le tableau III contient les valeurs obtenues pour quelques cas particulièrement significatifs. A côté

TABLEAU III

Composé	(en unités β_{LCAO}) EPL	ΔR
Naphtalène liaison α-β	1,6174	1,259
Naphtalène liaison β-β	1,9285	1,727
Phénanthrène (liaison 9-10)	1,5619	1,0652
Benzo-1,2 anthracène (liaison 3-4)	1,4946	1,0316
10-méthyl benzanthracène (liaison 3-4)	1,4388	1,0374

des énergies de polarisation (EPL) figurent les variations d'énergie de résonance ΔR entre l'état initial et l'état final, qui se confondent dans la méthode LCAO avec les énergies d'orthopolarisation (EOP). On remarquera en particulier que l'introduction d'un substituant méthyle sur le benzanthracène provoque une augmentation de l'énergie d'orthopolarisation ΔR, mais un abaissement de l'énergie de polarisation (EPL) de la liaison 3-4, ce dernier résultat étant en accord avec l'augmentation constatée expérimentalement de la réactivité de cette liaison à l'égard des réactions d'addition.

Dans les calculs précédents relatifs au 10-méthylbenzanthracène, on a tenu compte à la fois de l'effet inductif et de l'effet d'hyperconjugaison du méthyle à l'aide des paramètres suivants $\delta_{c\,arom.} = -0{,}2\,\beta$ $\beta_{C-CH_3} = 0{,}7\,\beta$ $\beta_{C \equiv H_3} = 2\,\beta$. Comme l'hyperconjugaison et l'effet inductif varient parallèlement, on peut représenter en première approximation l'action du méthyle par le seul paramètre d'effet inductif δ et calculer les variations de l'énergie de polarisation de la liason 3-4 dans les différents dérivés méthylés du benzanthracène par perturbation. Le tableau IV contient le résultat de tels calculs pour l'ensemble des dérivés monométhylés du benzanthracène.

Les variations de la réactivité de la liaison 3-4 du benzanthracène (région K) provoquées par l'introduction d'un substituant méthyle possède un intérêt particulier, d'une part parce qu'il existe dans ce domaine des résultats expérimentaux permettant de vérifier les prévisions de la théorie [ces résultats : réactivité envers le tétroxyde d'osmium [17], facilité de formation de complexes avec les ions Ag^{+} [18] sont résumés dans les colonnes 3 et 4 du tableau IV], et d'autre part parce que la région K joue probablement un rôle dans le mécanisme de cancérisation par les composés aromatiques [2, 11].

En ce qui concerne la réactivité chimique, l'accord entre la théorie et l'expérience est dans l'ensemble satisfaisant, surtout si l'on tient compte de ce que les seules exceptions notables sont constituées par les dérivés méthylés en 3 et 4, c'est-à-dire sur la région K elle-même. Or dans ces deux cas il est certain que la forte activation électronique due à la présence d'un méthyle sur l'un des carbones de celle-ci se trouve grandement contre-balancée par l'empêchement stérique que le substituant exerce envers un réactif attaquant la région elle-même.

L'accord entre l'activation de la région K prévue

TABLEAU IV

Composé	Δ EPL (*) de la liaison 3-4	Réactivité envers OsO_4	Constante d'argentation	Activité cancérogène
Benzanthracène	—	0,48	1,33	± ?
10-méthylbenzanthracène	— 0,050	0,91	1,66	++++
9-méthyl	— 0,014	0,96	1,64	+++
5-méthyl	— 0,013		1,41	++
7-méthyl	— 0,012		1,25	+
8-méthyl	— 0,005		1,34	—
6-méthyl	— 0,004	0,64	1,32	+
4'-méthyl	— 0,027			—
2'-méthyl	— 0,025		1,23	—
1'-méthyl	— 0,003			—
3'-méthyl	— 0,002		1,34	—
4-méthyl	— 0,102		1,35	+
3-méthyl	— 0,101	0,50	1,27	+

(*) Le signe — désigne une diminution de (EPL) par rapport au benzanthracène.

théoriquement et l'accroissement de l'activité cancérogène provoquée par une substitution méthylique est également satisfaisante. Toutefois, il convient de tenir compte ici non seulement des effets stériques qui se produisent avec les dérivés substitués sur la région K elle-même, mais aussi des effets désactivants exceptionnels liés à la présence d'un substituant sur le noyau latéral qui est impliqué dans les transformations métaboliques du cycle benzanthracénique [voir (2) pour une discussion détaillée sur ce sujet].

Il est évident que la méthode développée ici pour l'étude théorique des réactions d'addition aux liaisons aromatiques n'est nullement limitée aux dérivés monométhylés des hydrocarbures. Tout d'abord pour les dérivés polyméthylés, la théorie des perturbations prévoit une additivité des effets individuels dus à chaque substituant, qui se trouve confirmée par les indications expérimentales, tant dans le domaine de la réactivité chimique que dans celui de la cancérisation, abstraction faite éventuellement d'effets perturbateurs nouveaux dus à la présence d'un nombre élevé de substituants [cf. (2)]. En second lieu, contrairement à la méthode des EOP de Brown, la présente méthode rend compte sans difficultés du fait que le remplacement d'un carbone cyclique par un azote produit sur la réactivité de la région K du benzanthracène — et sur l'activité cancérogène — un effet inverse de celui du méthyle. En effet, l'action d'un substituant ou d'un hétéroatome dépend ici du signe du paramètre δ qui lui est attribué, c'est-à-dire pratiquement du sens de l'effet inductif qu'il exerce. Comme l'effet inductif de l'azote est opposé à celui du méthyle, il désactive la région K du benzanthracène. De plus, l'effet désactivant de l'azote sur les caractéristiques réactionnelles de la région K — et donc aussi sur ses propriétés cancérogènes — varie selon la position du substituant d'une manière tout à fait parallèle à l'effet activant du méthyle : ainsi, un azote remplaçant le carbone 10 du benzanthracène désactive plus fortement la région K qu'un azote remplaçant le carbone 9. Ceci fournit une confirmation nouvelle des résultats antérieurs de A. Pullman, concernant la différence d'activité cancérogène qui se manifeste entre la série des benzo-5,6 et benzo-7,8 acridines.

Signalons enfin que malgré le succès pratique du procédé employé pour définir des énergies de polarisation de liaison dans la méthode LCAO, il ne faut pas nécessairement attribuer une signification physique concrète au modèle de molécule polarisée auquel il correspond. Il constitue seulement une transposition commode, mais formelle, permettant de passer d'une méthode où les fonctions d'onde moléculaires sont exprimées à partir d'orbitales de liaison, à la méthode LCAO usuelle. Le procédé donne de bons résultats dans la série des hydrocarbures benzéniques condensés, mais il n'est pas certain qu'il en soit toujours ainsi. En toute rigueur, il conviendrait d'utiliser la méthode LCBO elle-même; des calculs de ce genre sont actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par ex. B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson éd., Paris 1952.
B. Pullman. — *Cah. Phys.*, 1954, **48**, 42.

(2) A. Pullman et B. Pullman. — *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson éd., Paris 1955.

(3) H. H. Greenwood. — *Brit. J. Cancer*, 1951, **5**, 441.

(4) R. D. Brown. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3249; 1951, 1950; *Quat. Rev.*, 1952, **6**, 63.

(5) E. C. Kooyman et J. A. A. Ketelaar. — *Rec. Trav. Chim.*, 1946, **65**, 859.

(6) F. L. J. Sixma et J. P. Wibaut. — *Rec. Trav. Chim.*, 1952, **71**, 473.

(7) Voir R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus et W. Gordy. — *J. Chem. Phys.*, **21**, 851.
R. H. Hugues. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 959.

(8) E. Huckel. — *Zeitsch. f. Elektr.*, 1937, **43**, 752.

(9) R. D. Brown. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1955; 1952, 2229.

(10) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **195**, 188.

(11) A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 595; *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 548.

(12) G. W. Wheland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900.

(13) T. Nakajima. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1955, **23**, 428.

(14) J. Meinwald. — *Ber.*, 1955, **88**, 1889.

(15) Cf. G. G. Hall. — *Phil. Mag.*, 1952, **63**, 338.
F. A. Matsen. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 928.
C. A. Coulson. — *Proc. Int. Conf. Th. Phys.*, Tokyo 1953.
R. D. Brown. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2615.
R. F. Wallis et H. M. Hulburt. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 774.
T. C. Chen. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2200.

(16) R. D. Brown et F. A. Matsen. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1298.

(17) G. M. Badger. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 456; 1950, 1809.
G. M. Badger et K. R. Lynn. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1726.

(18) R. Kofahl et H. J. Lucas. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3931.

N° 65. — SUR LA POLYMÉRISATION DU CHLORURE DE VINYLE AMORCÉE PAR LES RAYONS GAMMA

par Adolphe CHAPIRO

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.3.56)

Nous avons déjà étudié antérieurement la polymérisation radiochimique du styrolène ([1, 2]) et du méthacrylate de méthyle ([1, 3]) et nous avons pu montrer que les résultats obtenus pouvaient être interprétés entièrement à l'aide des conceptions classiques de la cinétique des polymérisations radicalaires ([1, 4, 5]). Par ailleurs, les particularités rencontrées dans la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile [réaction autoaccélérée, loi en $I^{0,8}$ pour la vitesse, existence d'une importante post-polymérisation ([1, 6])] ne sont pas dues au mode d'amorçage utilisé puisqu'elles se retrouvent lorsque la polymérisation de ce monomère est amorçée par des initiateurs chimiques ou par la lumière U.V. [voir ([5, 6])].

La polymérisation radiochimique du chlorure de vinyle a déjà été décrite par Mund et collaborateurs ([7]) qui ont irradié ce monomère en phase gazeuse avec des rayons α. Ces auteurs ont trouvé un certain nombre d'anomalies qu'ils ont attribuées à la localisation des radicaux libres primaires le long des trajectoires des particules ionisantes.

Dans le présent travail, nous avons amorcé la polymérisation du chlorure de vinyle en phase liquide par les rayons γ c'est-à-dire que nous nous sommes placés dans les conditions où le phénomène de localisation des radicaux primaires n'est généralement pas perceptible [cf. ([8])].

Conditions expérimentales.

Nos conditions opératoires étaient semblables à celles de nos expériences antérieures ([1, 2]). Des dilatomètres remplis de monomère étaient scellés sous un vide poussé et irradiés à l'aide d'une source de 20 curies de radiocobalt. Cependant, en raison de la nécessité de travailler sous pression et également de la difficulté de purification du monomère, nous avons utilisé un appareil particulier pour le remplissage des dilatomètres.

L'appareil est représenté sur la figure 1. Le monomère (*) en quantité connue, était congelé dans le piège P_1 qui était ensuite branché sur l'appareil en R_1. Après évacuation de tout l'appareil à l'aide

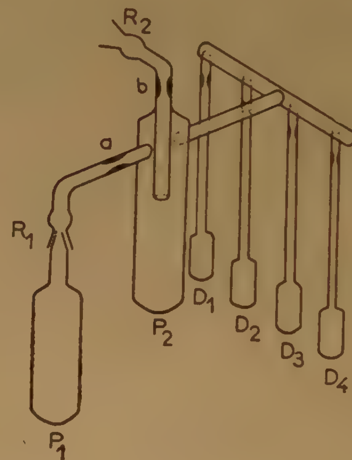


Fig. 1.

d'une pompe à diffusion de mercure, on réchauffait lentement le monomère dans P_1 et on le distillait en P_2. Pendant cette opération l'appareil était réévacué à plusieurs reprises. Lorsque tout le monomère avait distillé, (au cours de cette opération 5 % du monomère étaient entraînés vers la pompe) l'appareil était scellé en *a* et *b*. Le monomère était ensuite réchauffé à la température ordinaire et l'appareil était placé au voisinage de la source de rayons γ. Lorsque la polymérisation avait atteint 10 % de conversion environ (la conversion était appréciée d'après le volume du polymère précipité), le monomère restant était distillé dans les dila-

(*) Nous avons utilisé un chlorure de vinyle spécialement purifié, fourni par le laboratoire de Recherches de la Société Saint-Gobain que nous tenons à remercier ici.

omètres jaugés D_1, D_2, D_3, et D_4 qui étaient scellés dans l'air liquide. Cette pré-polymérisation avait pour but d'éliminer les impuretés inhibitrices que pouvait renfermer le monomère.

Les dilatomères ainsi préparés étaient placés à des distances variables de la source de ^{60}Co et les niveaux des ménisques étaient mesurés à intervalles réguliers dans un thermostat à 19°,5. Toutes les irradiations ont été effectuées à 19°.

Après la fin de l'irradiation le polymère était extrait des ampoules, dégazé et pesé pour vérifier la dernière lecture dilatométrique. Sa viscosité était mesurée à 25° dans la cyclohexanone à l'aide d'un viscosimètre de type Ubelhode.

Résultats.

La figure 2 représente quelques courbes expérimentales de la conversion en fonction du temps d'irradiation obtenues pour différentes intensités. Ces courbes présentent toutes l'aspect caractéristique des réactions autocatalytiques.

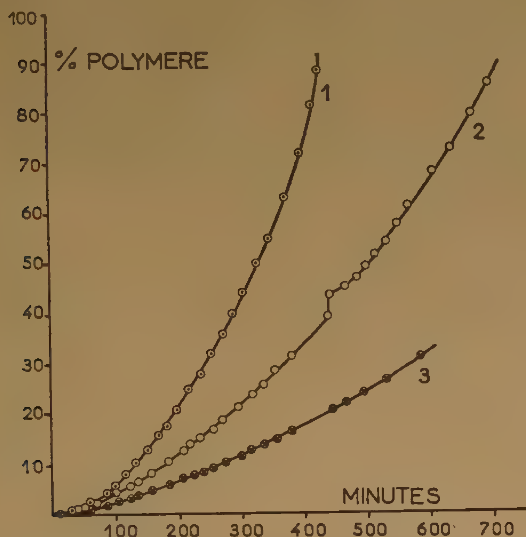


Fig. 2. — Courbes de conversion en fonction du temps d'irradiation à différentes intensités :

courbe 1 : 480 r/mn,
— 2 : 175 r/mn,
— 3 : 77 r/mn.

Le décrochement en pointillés sur la courbe 2 correspond à la post-polymérisation pendant 16 h à 19°.

Rappelons que ce phénomèrne a toujous été observé pour la polymérisation du chlorure de vinyle quel que soit le mode d'amorçage utilisé [9 à 13]. Il est directement lié à la précipitation du polymère au cours de la réaction. Lorsque la polymérisation est effectuée dans un bon solvant du polymère, les courbes de conversion sont des droites [10, 14, 15]. Plusieurs équations empiriques ont été proposées pour rendre compte de la forme des courbes de conversion [12, 13]. Plus récemment Magat [16] a montré qu'il était possible d'interpréter quantitativement ce phénomène en admettant que la terminaison des chaînes se faisait par interaction mutuelle mais que l'état stationnaire n'était pas atteint pour les chaînes croissantes.

L'existence de chaînes croissantes à durée de vie très longue est démontrée par une importante post-polymérisation qui se poursuit pendant plusieurs jours après l'arrêt de l'irradiation.

Le décrochement en pointillé sur la courbe 2 correspond à la post-polymérisation pendant une nuit à 19°,5. On voit que le degré de conversion est passé de 41 à 43,5 %. Cette post-polymérisation se poursuit pendant 2 à 3 jours environ, elle est donc beaucoup moins importante que dans le cas de l'acrylonitrile [1, 9].

Cependant il est probable que dans notre cas le phénomène soit en réalité plus complexe. En effet dans la polymérisation radiochimique le polymère formé est lui aussi « radiolysé » et contribue par conséquent à la réaction d'amorçage [pour une discussion détaillée de ce phénomène cf. [5]]. Comme d'autre part la présence d'une double liaison stabilise les molécules vis-à-vis de l'action des radiations, on peut prévoir que le polymère, qui a la même structure que le monomère à la double liaison près, sera plus « fragile » que le monomère et par conséquent le remplacement progressif du monomère par le polymère doit accélérer la vitesse d'amorçage et produire une accélération supplémentaire de la réaction. Cette accélération est évidemment masquée dans le cas du chlorure de vinyle par l'accélération déjà existante. On peut cependant observer sur les courbes de la figure 2 que l'accélération se poursuit même pour des degrés de conversation très élevés, ce qui est peut-être dû au phénomène envisagé ici.

Influence de l'intensité du rayonnement.

Pour comparer les vitesses obtenues à différentes intensités, nous avons arbitrairement choisi la vitesse instantanée à 10 % de conversion.

La figure 3 représente, en échelles logarithmiques, la variation de cette vitesse et de l'indice de viscosité en fonction de l'intensité des rayons γ.

Les points correspondants à la vitesse se placent sur une droite de pente 0,59 tandis que la viscosité du polymère dépend très peu de l'intensité.

La quasi-constance de la masse moléculaire du chlorure de polyvinyle pour des vitesses d'amorçage différentes a déjà été trouvée par de nombreux auteurs [10, 11]. Elle est due à l'important transfert

par le monomère qui seul conditionne la longueur des chaînes.

En ce qui concerne la relation entre la vitesse globale et la vitesse d'amorçage, BENGOUGH et NORRISH (10) ont obtenu des droites en portant V_g en fonction de $V_a^{1/2}$ mais ces droites ne passent pas par l'origine [voir fig. 2 de ce travail (10)].

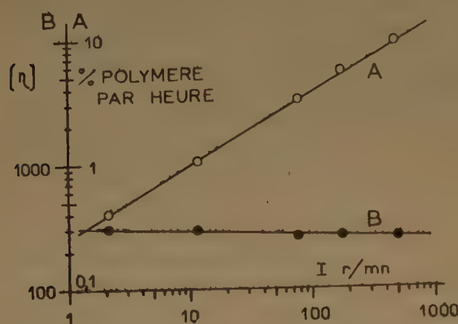


Fig. 3. — Variation en fonction de l'intensité des rayons γ de la vitesse de polymérisation instantanée à 10 % de conversion (courbe A) et de l'indice de viscosité limite (courbe B).

SCHINDLER et BREITENBACH (12) ont trouvé une loi en $V_a^{0,58}$,

Pour la polymérisation du chlorure de vinyle en solution homogène TKATCHENKO et coll. (14) ont trouvé une loi en $V_a^{1/2}$ dans le dichloréthane et le benzène tandis que BURNETT et WRIGHT (15) ont trouvé que lorsque la polymérisation est effectuée en solution dans le tétrahydrofuranne, l'exposant de V_a est toujours plus grand que 0,5 et qu'il croît avec la température ($V = KI^{0,61}$ à 25°; $V = KI^{0,86}$ à 55°). Ce phénomène a été interprété en admettant l'existence d'une deuxième réaction de terminaison par transfert désactivant (15).

Conclusion.

Les résultats de ce travail montrent que la polymérisation radiochimique du chlorure de vinyle en phase liquide présente les mêmes caractères cinétiques que la polymérisation de ce monomère amorcée par des initiateurs classiques. En particulier nous n'avons trouvé aucun indice d'une localisation des radicaux libres le long des trajectoires des particules ionisantes. De nombreux aspects de cette polymérisation restent encore obscurs mais ces phénomènes sont dus aux complications qu'entraîne la précipitation du polymère. Dans le cas de l'amorçage radiochimique, le polymère formé fournit lui aussi des radicaux libres sous l'influence de l'irradiation et l'amorçage de nouvelles chaînes de polymérisation par les macroradicaux ainsi formés conduit à des chaînes de polymères plus ramifiées que dans les polymérisations classiques. L'étude systématique de la masse moléculaire en fonction de la conversion devrait pouvoir mettre en évidence ce phénomène; cependant il est fortement masqué par le transfert par le monomère (et aussi par le polymère).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. CHAPIRO. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747, 764.
(2) A. CHAPIRO et P. WAHL. — *C. R.*, 1954, **238**, 1803.
(3) A. CHAPIRO et E. MIGIRDICYAN. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 439.
(4) A. CHAPIRO, M. MAGAT, J. SEBBAN et P. WAHL. — *Symposium Internat. Chim. Macromol.* — Milan 1954. — Suppl. « La Ricerca Scientifica », 1955, p. 73.
(5) A. CHAPIRO, M. MAGAT, A. PREVOT-BERNAS et J. SEBBAN. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 689.
(6) A. PREVOT-BERNAS et J. SEBBAN-DANON. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 418.
(7) W. MUND, M. VAN MEERSSCHE et MOMIGNY. — *J. Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 109.
(8) A. CHAPIRO. — *Radiation Research* (sous presse).
(9) J. PRAT. — *Mem. Serv. Chim. Etat*, 1945, **32**, 319.
(10) W. I. BENGOUGH et R. G. W. NORRISH. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 200**, 301.
(11) E. J. ARLMAN et W. M. WAGNER. — *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**, 583.
(12) A. SCHINDLER et J. W. BREITENBACH. — *Symposium Internat. Chim. Macromol.*, Milan 1954. — Suppl. « la Ricerca Scientifica », 1955, p. 34.
(13) F. DANUSSO. — *Symposium Internat. Chim. Macromol.*, 1954. — Suppl., « La Ricerca Scientifica », 1955, p. 46.
(14) G. V. TKATCHENKO, P. M. KHOMINKOVSKI et S. S. MEDVEDEV. — *Zh. fiz. Khim. URSS.*, 1951, **25**, 823.
(15) G. M. BURNETT et W. W. WRIGHT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **A-221**, 28.
(16) M. MAGAT. — *J. Polym. Sc.*, 1955, **16**, 491.

N° 66. — LA VALENCE DANS LES HYDRURES DE BORE

par WILLIAM N. LIPSCOMB

(School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota, U.S.A.) (*)

(Manuscrit reçu le 22.3.56.)

SOMMAIRE

On étudie la nature des liaisons et la distribution des charges dans les hydrures de bore connus en utilisant une forme simple d'orbitale localisée à trois centres. Le problème est discuté brièvement du point de vue plus général de la méthode des orbitales moléculaires.

Dans une remarquable série d'articles parus entre 1912 et 1936, STOCK (1) et ses collaborateurs ont donné les caractéristiques des hydrures de bore connus expérimentalement : B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} et $B_{10}H_{14}$. Il doit exister, sans aucun doute, d'autres membres de cette série. Ainsi, il existerait peut-être B_6H_{12} (?) et $B_{24}H_{36}$ (?) comme le mentionne STOCK, un hydrure en B_8 ou B_9, et des intermédiaires de réaction tels que BH_3 et B_3H_9. Reliés étroitement avec ces composés, il y a des hydrures polymères homologues supérieurs, des borures connus expérimentalement tels que CaB_6, LaB_6, $B_{12}C_3$ et le bore lui-même.

Pour plusieurs raisons, il est intéressant d'établir une théorie de la valence de ces composés. Les formules des hydrures ne sortent pas d'un type classique et une théorie générale aurait pour but de trouver une relation entre elles qui permette de prévoir d'autres termes de la série. Mais de plus, puisque ces hydrures sont des molécules à défaut d'électrons en ce sens qu'il y a plus d'orbitales que d'électrons, on pourrait espérer que la connaissance de leurs structures électroniques et géométriques aident à la compréhension de la nature des nombreux composés intermétalliques et de la région de transition entre les métaux et les composés non métalliques. Cet essai d'interprétation sera plus simple avec le bore qui nécessite seulement l'utilisation de l'orbitale 2*s* et des trois orbitales 2*p* et l'hydrogène qui n'introduit qu'une orbitale 1*s*. Les approximations utilisées resteront valables pour les hydrures les plus petits, mais il sera peut-être nécessaire de les modifier pour faire une étude plus précise des homologues supérieurs et des solides infinis.

Dans les hydrocarbures saturés, par exemple C_2H_6, chaque carbone contribue à la structure par quatre orbitales et chaque hydrogène par une seule. Les liaisons sont formées par le recouvrement d'une des quatre orbitales tétraédriques sp^3 du carbone d'une part avec l'orbitale 1*s* de l'hydrogène pour former les liaisons C — H, d'autre part avec une autre orbitale sp^3 du carbone pour former la liaison C — C. Quand le nombre total d'électrons est supérieur au nombre d'orbitales atomiques utilisées tels que dans NH_3 et N_2H_4, il reste des paires inutilisées dans une orbitale hybride. Pour ces composés, le chimiste écrit les liaisons chimiques et les paires non partagées s'il y en a, et considère que les orbitales sont remplies si chaque élément de la première colonne a un octet d'électrons et si l'hydrogène a deux électrons.

Dans B_2H_6 il y a seulement 12 électrons pour 14 orbitales et c'est en ce sens qu'on pourrait l'appeler une molécule « à défaut d'électrons ». Mais le chimiste a l'intuition qu'il n'y a pas réellement de déficience d'électrons et que si cette molécule existe, on peut trouver un jeu d'orbitales permettant de la décrire comme une molécule à couches complètes. Ceci est, en effet, possible pour B_2H_6 et on peut étendre ces idées aux hydrures de bore supérieurs. Elles reposent, essentiellement, sur la notion de liaison à deux électrons et à trois centres que l'on peut considérer comme une orbitale moléculaire localisée s'étendant sur trois noyaux sans changement de signe de sa fonction d'onde. Ce schéma est tout à fait comparable à la liaison ordinaire à deux électrons qui peut être considérée comme une orbitale localisée à deux centres s'étendant sur deux noyaux sans changement de signe de sa fonction d'onde.

(*) Conférence du Centre de Chimie Théorique de France (cycle 1955, Conférence n° 2). Traduite de l'anglais par Hélène BRION.

I. — LA LIAISON A TROIS CENTRES

Les orbitales hybrides du bore dans ses composés les mieux connus sont tétraédriques (par exemple

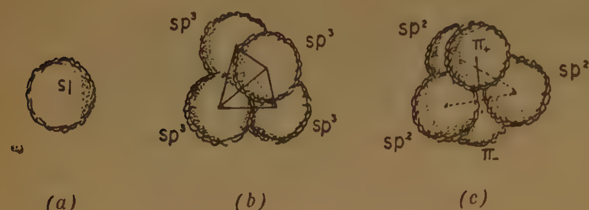


Fig. 1.

(*a*) L'orbitale 1*s* de symétrie sphérique de l'hydrogène.
(*b*) Orbitales hybrides tétraédriques du bore.
(*c*) Orbitales hybrides trigonales du bore, montrant l'orbitale π qui s'étend au-dessus et au-dessous du plan des hybrides sp^3.

dans BH_9^-) ou trigonales (par exemple dans BF_3). Pour notre étude, nous partirons de ces orbitales et de l'orbitale 1*s* de l'hydrogène (fig. 1). Nous formerons à partir d'elles les différents types de liaison à trois centres qui sont représentées (fig. 2). Il peut

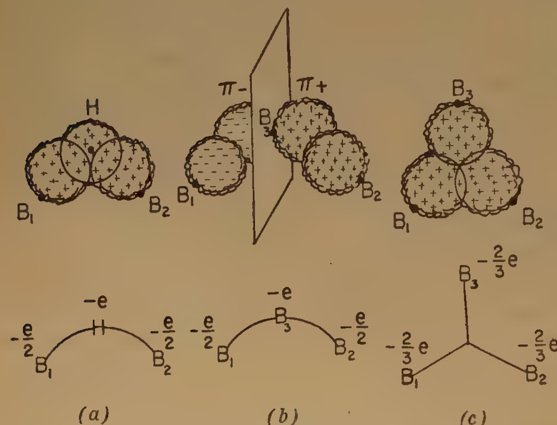


Fig. 2. — Exemples de liaisons à trois centres. Les orbitales des bores B_1 et B_2, B_3 de (*c*) peuvent être sp^2 ou sp^3. Les calculs élémentaires LCAO partagent également la paire d'électrons entre les trois atomes de la liaison à trois centres « centrale » de (*c*) et donnent — *e* sur H et sur B_3 pour les liaisons « ouvertes » à trois centres du type (*a*) et (*b*).

aussi apparaître des types de liaisons intermédiaires.

Dans une théorie LCAO simplifiée ([2]) dans laquelle l'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire : $a_1\psi_A + a_2\psi_B + a_3\psi_C$, des orbitales atomiques ψ_A, ψ_B et ψ_C, des atomes A, B et C respectivement, on obtient un seul état d'énergie le plus bas en faisant des hypothèses raisonnables sur la géométrie et les paramètres d'interaction. Pour l'état fondamental, il suffit donc d'une seule paire d'électrons. Les détails de cette étude ([2]) ne sont pas reproduits ici, mais les résultats sont consignés dans la figure 3.

Il existe deux voies possibles pour étudier la valence des hydrures de bore : la première utilise les liaisons à trois centres. Ce type d'orbitale moléculaire loca-

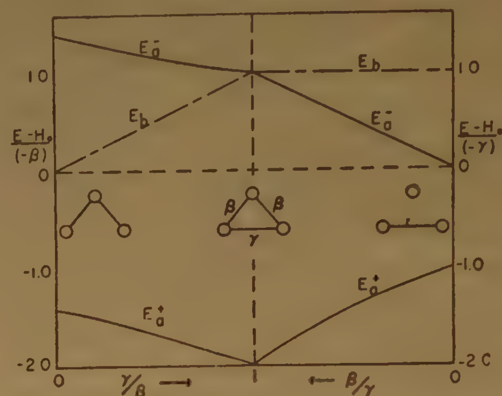


Fig. 3. — Résultats de l'étude suivant la méthode LCAO simplifiée de l'orbitale à trois centres. On a fait l'hypothèse que les orbitales atomiques étaient orthogonales et les intégrales coulombiennes constantes. Le rapport des intégrales de résonance γ/β est égal à zéro pour une orbitale à trois centres « ouverte » à 1 pour une liaison à trois centres « centrale ». Pour une liaison ordinaire à deux électrons on a $\beta/\gamma = 0$.

lisée s'adapte mieux à l'étude des hydrures les plus petits, les moins condensés. Mais pour des hydrures plus complexes, il sera nécessaire d'introduire une délocalisation des électrons de liaison en modifiant les orbitales dans le sens d'orbitales moléculaires ou en introduisant les structures de « valence bond ». La seconde voie est simplement la théorie des orbitales moléculaires qui s'avère particulièrement utile pour les hydrures les plus condensés. Ces deux descriptions coïncident lorsqu'elles sont pleinement élaborées. On peut donc obtenir un schéma à orbitales entièrement occupées, il est important de le constater. On a aussi quelques indications sur la distribution des charges dans les hydrures de bore. Mais on ne pourra juger de la validité de cette théorie que lorsque sera confirmée par l'expérience l'existence de certains hydrures de bore prévue par la théorie sur la base de ces approximations.

A). Cas de la molécule B_2H_6.

La figure 4 montre la structure géométrique de B_2H_6 et sa représentation au moyen d'orbitales à trois centres ([3]). Si on suppose que deux des orbitales sp^3 du bore ont leur maximum dirigé vers les atomes d'hydrogène simplement liés avec l'angle HBH = 121°,5 les

orbitales hybrides équivalentes (4) des liaisons à trois centres feront entre elles un angle de HBH = 101°. L'expérience donne pour cet angle la valeur de 97° en excellent accord étant donné les imprécisions expérimentales.

Quoique cette théorie simplifiée conduise à des atomes neutres, l'étude expérimentale du spectre de résonance magnétique du proton (5) permet de

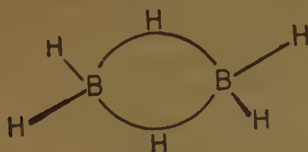


Fig. 4. — Les liaisons dans B_2H_6.

dire que les deux protons du pont sont plus négatifs que les quatre protons des extrémités. On n'a pas encore donné de justification théorique solide pour cet effet d'écran diamagnétique. Cependant, si l'on étudie en détail le diborane par la méthode des orbitales moléculaires en résolvant le problème SCF LCAO à quatre électrons (comprenant les atomes d'hydrogène du pont et les orbitales du bore dirigées vers eux), on trouve (6) que les protons du pont ont un excès de charge d'environ — 0,2 e.

Lorsque nous étudierons les hydrures de bore plus complexes, nous utiliserons ces indications sur la distribution des charges des atomes d'hydrogène du pont et des extrémités, dans la discussion de la valeur du moment dipolaire.

La comparaison des liaisons dans le diborane et l'éthylène est lumineuse : dans le schéma habituel chaque atome C de l'éthylène a des orbitales planes sp^2, deux dirigées vers H et la troisième vers l'autre

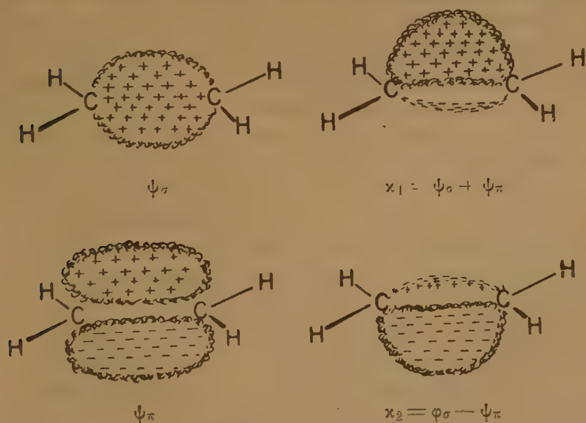


Fig. 5. — Orbitales équivalentes de l'état fondamental de l'éthylène.

atome C. Le recouvrement de cette orbitale sp^2 dirigée vers C et de l'orbitale π normale au plan de la molécule avec les orbitales correspondantes de l'autre atome C forme la « double liaison ». Si nous appelons ces orbitales ψ_σ et ψ_π nous pouvons former les orbitales équivalentes : $\chi_1 = \psi_\sigma + \psi_\pi$ et $\chi_2 = \psi_\sigma - \psi_\pi$ sans modifier la fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental. Mais, si nous rappelons que ψ_σ a le même signe au-dessus et au-dessous du plan de la molécule, tandis que ψ_π change de signe dans le plan de la molécule, nous voyons alors que χ_1 est presque entièrement au-dessus du plan de la molécule et χ_2 presque entièrement au-dessous (fig. 5). L'orbitale moléculaire équivalente χ_1 par exemple, peut être considérée comme construite à partir de deux orbitales hybrides atomiques sp^3, une pour chaque atome C. Cette orbitale à deux centres peut être considérée comme une liaison à deux électrons. Pour obtenir une liaison à trois centres et à deux électrons dans B_2H_6, on doit simplement ajouter l'orbitale $1s$ de l'hydrogène et remplacer C par B. On ne change pas beaucoup ainsi l'allure des orbitales, on conserve en particulier les propriétés de symétrie et le nombre de nœuds.

B). **Hydrures plus complexes.**

Nous avons étudié ailleurs (2) en détail comment les orbitales à trois centres pouvaient servir à représenter les liaisons des hydrures homologues supérieurs. Aussi, nous nous bornerons ici à en faire simplement un bref résumé en y ajoutant quelques modifications. Nous introduirons notamment dans l'étude de B_5H_{11} une superposition de structures de « valence bond ». Nous avions, en effet, déjà remarqué (3) qu'il n'existait pas un seul schéma possible pour représenter cette molécule au moyen d'orbitales à trois centres.

Pour illustrer la méthode, considérons tout d'abord B_4H_{10}. Les liaisons à deux électrons pour les six atomes d'hydrogène et les liaisons à trois centres des quatre ponts hydrogène utilisent deux paires d'électrons sur un total de 11. Ces dix paires occupent toutes les orbitales de l'hydrogène et toutes celles du bore sauf deux. Il nous reste donc une paire d'électrons pour les deux orbitales de bore qui sont dirigées l'une vers l'autre et qui forment une liaison simple à deux électrons entre les atomes de type I.

Comme deuxième exemple, prenons B_5H_{11}. Les liaisons des huit hydrogènes terminaux et des trois ponts hydrogènes laissent inutilisées deux paires d'électrons et six orbitales de bore. Nous pouvons alors former deux liaisons à trois centres pour utiliser les deux paires d'électrons placées dans ces six orbitales. Les deux manières de le faire qui sont compa-

tibles avec la symétrie de la molécule sont indiquées dans la figure 6 (*a*),

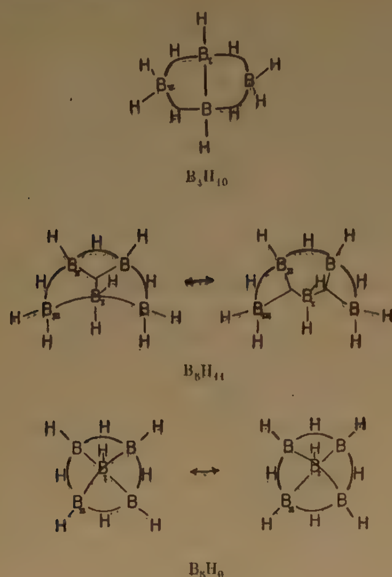


Fig. 6 *a*.

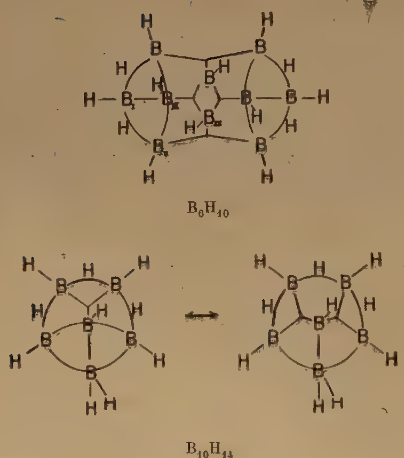


Fig. 6 *b*.

Fig. 6. — Une représentation topologique de « valence bond des hydrures de bore connus (homologues supérieurs) Les structures de résonance sont indiquées par le symbole ↔. Si l'on tient compte que l'arrangement géométrique autour de chaque atome est tétraédrique ou trigonal, on peut se représenter les structures dans l'espace à trois dimensions. On n'a pas encore établi expérimentalement l'organisation des hydrogènes dans B_6H_{10}, mais la géométrie de tous les autres bores et hydrogènes a été établie avec certitude principalement par les méthodes de diffraction par rayons X

La figure 6 (*b*) montre ce que cette théorie de la valence permet de prévoir pour B_6H_{10}. La disposition des bores a été déterminée par les méthodes de diffraction par rayons X ([7]), ce qui exige que la molécule ait un plan de symétrie. On est ainsi amené à faire l'hypothèse que les liaisons sont semblables à celles de B_5H_{11} comme le montre la figure 6 (*b*). Mais ce schéma n'est pas le seul possible. Il apparaît d'autres structures qui sont régies par de nouvelles règles ou qui ne sont pas tout à fait comparables à celles de B_5H_{11}. La disposition des hydrogènes indiquée laisse inutilisées quatre paires d'électrons et onze orbitales de bore pour les liaisons du squelette : on forme à partir de là une liaison à deux électrons et trois liaisons à trois centres.

On peut prévoir de même que B_3H_9, complexe intermédiaire, a neuf paires d'électrons qui sont toutes utilisées pour les liaisons des hydrogènes des extrémités ou des atomes d'hydrogène des ponts. Le modèle le plus satisfaisant est formé par trois groupes BH_3 reliés par des ponts hydrogène.

II. — ORBITALES MOLÉCULAIRES

Le concept de liaison à trois centres sert ainsi de base commune dans la représentation des hydrures de bore connus au moyen d'orbitales complètement occupées, mais si l'on veut aller au delà, il semble clair que les électrons des hydrures de bore plus complexes seront beaucoup plus délocalisés. Dans B_5H_9, par exemple, l'atome de bore du sommet forme trois liaisons de paires d'électrons, une avec H et deux avec deux des bores, et une liaison à trois centres « ouverte » avec les deux autres bores. Si, maintenant, nous divisons les électrons des paires en parts égales et si nous utilisons la méthode LCAO simplifiée (fig. 2) pour représenter la distribution des charges d'une liaison à trois centres, nous trouvons que l'atome de bore du sommet a une charge de —1 et que les quatre autres atomes de bore ont donc alors chacun une charge de + 1/4. On obtient ce résultat en supposant ([2]) que les intégrales coulombiennes monoélectriques sont constantes, il serait évidemment modifié si l'on faisait varier ces intégrales. Eberhardt, Crawford et Lipscomb ([2]) ont essayé d'introduire cette variation dans l'équation séculaire en utilisant la relation linéaire de Moffitt ([8]) entre l'intégrale coulombienne et le nombre d'électrons par atome. Ils ont obtenu une réduction par un facteur égal à deux des charges totales de ces atomes, d'où ils en tirent des moments dipolaires approximativement en accord avec l'expérience, en supposant que l'excès de charge est localisé sur les atomes en question.

Mais l'utilisation de ce procédé pour délocaliser les électrons dans les liaisons à trois centres manque de logique. Il y a, en effet, une difficulté. Lorsqu'on

résoud l'équation séculaire on suppose que les intégrales coulombiennes sont indépendantes des coefficients du développement LCAO, mais si on utilise l'équation de Moffitt on les calcule en fonction des charges qui s'expriment à partir de ces mêmes coefficients et qui varient donc avec eux. Les intégrales coulombiennes ne sont donc pas en réalité indépendantes des coefficients du développement LCAO et on ne peut obtenir une équation séculaire du type usuel. Il est, néanmoins, possible d'exprimer l'énergie de la configuration en fonction de ces coefficients et de la minimiser. Quand on fait ceci (9), les charges sur les atomes sont petites de l'ordre de + 0,1 e. Les signes de ces charges ne sont pas toujours, du moins pour B_5H_9 et B_5H_{11}, les mêmes que ceux qu'ont donné Eberhardt, Crawford et Lipscomb, mais leurs valeurs sont si petites que l'explication donnée par ces auteurs de l'existence de grands moments dipolaires à partir de ces seuls résultats n'est que partielle.

Pour B_5H_9 on peut établir le schéma quantitatif suivant. Supposons, comme le suggère la géométrie autour de B_{II} que l'hybridation soit tétraédrique. Chaque atome de bore B_{II} a deux de ses orbitales dirigées vers les protons des ponts qui ont une déficience en électrons par rapport aux deux autres orbitales dirigées respectivement l'une vers l'atome d'hydrogène terminal, l'autre vers B_I. On peut penser que cette situation provient d'une déficience en électrons des orbitales de bore des liaisons à trois centres comportant les ponts hydrogènes relativement à la paire électronique de la liaison avec l'hydrogène de l'extrêmité et aux électrons du squelette de la liaison avec B_I. Ce résultat est presque entièrement indépendant de l'hybridation autour de l'atome B_I du sommet et on peut l'attribuer à la non-compensation des moments atomiques relativement grands de l'atome B_{II}. En supposant les atomes de bore et d'hydrogène neutres, on obtient un moment résultant dipolaire pour B_5H_9 d'environ 6 debyes, ayant l'extrémité négative dirigée vers le sommet. On peut supposer que, comme dans B_2H_6, les ponts hydrogènes ont un léger excès de charge négative (10) et qu'on peut ainsi suffisamment réduire la valeur précédemment calculée pour pouvoir la comparer avec la valeur expérimentale (11) de 2,13 debyes. En toute éventualité, il ne semble pas que si l'on prend des valeurs raisonnables pour les charges sur les atomes d'hydrogène de l'ordre de — 0,2 e, on puisse renverser le signe du moment dipolaire.

On a déjà étudié (2) les propriétés de symétrie des orbitales moléculaires de B_5H_9. L'orbitale d'énergie la plus basse ne change pas de signe dans la molécule et on peut la considérer comme une orbitale à cinq centres. Les orbitales suivantes les plus proches en énergie changent de signe sur l'atome de bore du sommet et chacune possède un nœud qui correspond à des orbitales perpendiculaires à l'axe de symétrie de la molécule. Les six électrons de liaison remplissent ces trois orbitales (fig. 7). Comme la représentation par la méthode des orbitales moléculaires est certainement la plus naturelle, on a étudié ailleurs (2) en détail la relation entre cette représentation et celle au moyen d'orbitales à trois centres.

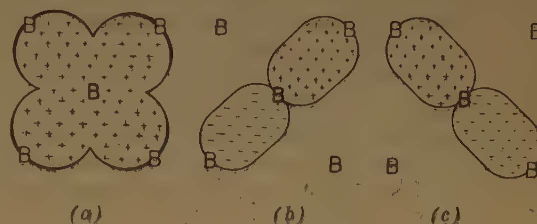


Fig. 7. — La représentation topologique (*a*) de l'orbitale la plus basse dans B_5H_9 formant le squelette et de la paire doublement dégénérée (*b*) et (*c*). Les six électrons de liaison occupent ces trois orbitales.

Les orbitales des hydrures plus complexes, par exemple B_5H_{11}, B_6H_{10}, et $B_{10}H_{14}$ peuvent être étudiées de la même manière, mais comme ces molécules sont de symétrie moins grande, il interviendra plus de paramètres dans les orbitales moléculaires. Les résultats sont, cependant, comparables à ceux de B_5H_9 et la distribution de charge résultante oriente l'extrémité négative de la molécule vers le sommet, à l'opposé des ponts hydrogènes. Comme dans B_5H_9, les moments dipolaires proviennent principalement des moments atomiques des atomes de bore si on choisit d'hybrider les atomes. Soit, par exemple, une des quatre orbitales de bore hybridées tétraédriquement à la base de la pyramide tétragonale de B_5H_9. Les deux orbitales de bore dirigées vers les ponts hydrogènes ont une déficience considérable en électrons par rapport à l'orbitale dirigée vers l'hydrogène terminal ou l'orbitale dirigée vers le squelette des bores. On obtient un grand moment atomique qui est partiellement compensé par un déplacement de charge vers les orbitales du pont hydrogène. De là, les atomes hydrogène du pont sont plus négatifs que les atomes d'hydrogène des extrémités. Il reste, néanmoins, un grand moment atomique et l'extrémité négative du dipôle de la molécule reste dirigée vers le sommet de B_5H_9 malgré un léger déplacement de la charge négative vers les atomes d'hydrogène des ponts.

On peut espérer qu'au fur et à mesure que nous comprendrons mieux la distribution des charges, sa relation avec la chimie des hydrures deviendra plus claire.

Si par, exemple, ce sont réellement les atomes B_{III} de $B_{10}H_{14}$ qui sont les plus négativement chargés comme le suggère la représentation au moyen

d'orbitales à trois centres, on peut prévoir que les atomes d'hydrogène les plus réactifs dans la réaction de substitution de formation [12] de $B_{10}H_{12}Br_2$ et $B_{10}H_{12}I_2$ seront ceux qui sont liés aux atomes de bore de type III.

En dernier lieu, on doit noter que le nombre de bores qui sont reliés par des ponts hydrogènes dans B_2H_6, B_4H_{10} est égal au nombre de groupes ammonium dans les dérivés ammoniacaux : B_2H_6, 2 NH_3; B_4H_{10}, 4 NH_3; B_5H_9, 4 NH_3 et $B_{10}H_{14}$, 6 NH_3. Ces atomes de bore sont très légèrement déficients en électrons qui tendent à se déplacer vers les protons des ponts hydrogène, étant donné la non-compensation des charges sur les atomes de bore. Il est probable qu'alors la paire libre d'électrons de NH_3 tend à s'attacher aux atomes de bore en question, fortement dans les premiers composés de la série, plus faiblement dans $B_{10}H_{10}$ — B_5H_9, forme un complexe qui n'est aussi probablement pas très stable, de symétrie C_{4v}.

C'est un plaisir pour moi de remercier l'United States Office of Naval Research de l'aide apportée par son programme expérimental et le Dr R. Daudel de son invitation à faire une conférence au séminaire du Centre de Chimie Théorique de France.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Stock. — *Hybrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press. Ithaca, N. Y., 1933.
(2) W. H. Eberhardt, B. L. Crawford et W. N. Lipscomb. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 989.
(3) H. C. Longuet-Higgins. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **46**, 275; discussion voir aussi référence 2.
(4) C. A. Coulson. — Volume commémoratif de V. Henri « Contribution à l'étude de la structure moléculaire », Desoer, Liège, 1948, 25.
(5) R. A. Ogg Jr. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1933.
(6) W. C. Hamilton, à paraître.
(7) K. Eriks, W. N. Lipscomb et R. Schaeffer. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 754.
(8) W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1949, A 196, 510.
(9) W. N. Lipscomb. — *J. Chem. Phys.*, à paraître.
(10) J. N. Shoolery. — Discussions, *Faraday Society*, 1955, 3616.
(11) A. J. Hrostowski, R. J. Myers et G. C. Pimentel. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 518.
(12) Référence 1 page 120-121.

N° 67. — RECHERCHES SUR LA LUMINESCENSE DU SULFURE DE CADMIUM ACTIVÉ A L'ARGENT

par Marguerite BANCIE-GRILLOT et Edmond GRILLOT

[*Laboratoire de Luminescence. — Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 25.4.56.)

SOMMAIRE

L'inclusion de traces d'argent dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium peut y déterminer la formation de deux sortes de centres luminogènes. Les uns provoquent une vive fluorescence rouge, avec maximum d'intensité à 0,73μ (1) et (2). Les autres correspondent à une émission presqu'uniquement infrarouge, avec maximum d'intensité à 0,78μ.

L'augmentation de la température de calcination de ces luminophores exerce une double influence : diminution du rendement de luminescence et transformation des centres 0,73 en centres 0,78. Des microdosages radiochimiques montrent que cet effet n'est pas attribuable à une variation de la concentration du luminogène. Elle peut être recherchée dans l'association des atomes d'argent avec d'autres défauts de réseau (centres extincteurs).

La présente étude confirme l'intérêt qu'il y a à considérer l'écart énergétique entre la bande de valence et le niveau d'un centre luminogène donné.

Introduction.

Jusqu'en 1950, l'étude des propriétés luminescentes des sulfures mixtes zinc-cadmium a été limitée aux produits contenant moins de 70 % de cadmium, qui émettent dans la région visible du spectre. Par contre, la fluorescence du sulfure de cadmium seul, pressentie par quelques auteurs, n'avait fait jusque là l'objet d'aucune recherche systématique. L'un de nous a alors montré (1) que, s'il a été calciné à température relativement basse, par exemple à 600°, le sulfure de cadmium activé à l'argent manifeste à la température ordinaire une intense fluorescence rouge qui correspond à une bande d'émission commençant à 0,615μ et débordant sur l'infrarouge jusqu'à au moins 0,85μ.

L'étude de la répartition énergétique spectrale, mesurée par photométrie photographique, de l'émission luminescente de différents échantillons de sulfure de cadmium, de teneurs variées en argent, calcinés à diverses températures, a fait l'objet d'une précédente publication dans ce journal (2). Elle a montré que pour tous les produits contenant de de $2,5.10^{-5}$ à 5.10^{-4} d'argent, calcinés entre 550 et 800°, l'émission est la plus intense sur la longueur d'onde de 0,74μ : les centres luminogènes principalement responsables de ces émissions y sont donc de même nature. Cette étude a de plus mis en évidence l'importante diminution du rendement de luminescence de ces substances, en fonction de l'élévation de leur température de calcination. Enfin, par comparaison entre la répartition énergétique spectrale et la courbe de sensibilité de l'œil, il a été constaté que malgré la vive fluorescence rouge observée, l'œil n'était impressionné que par 20 % environ de l'énergie émise.

Du côté des courtes longueurs d'onde, les courbes de répartitions spectrales alors obtenues étaient approximativement tangentes à l'axe des abscisses, comme doivent l'être des répartitions de Gauss. Par contre, du côté des plus grandes longueurs d'onde, la tangente à l'extrémité de la courbe faisait un angle important avec cet axe. On était donc en droit de suspecter que dans l'infrarouge (tout au moins avec les plaques utilisées), la photométrie photographique n'était pas une méthode suffisamment précise de détermination des répartitions énergétiques spectrales. Ce fait s'est trouvé confirmé ultérieurement lorsque, utilisant un spectrographe adapté pour l'exploration de l'infrarouge, E. Grillot et P. Guintini ont comparé les énergies des émissions fluorescentes du sulfure de cadmium activé au cuivre et de l'échantillon de sulfure de cadmium activé à l'argent, de plus vive fluorescence (3). Il est alors apparu clairement que l'émission de ce dernier se prolongeait jusque vers 1 micron, la courbe se terminant bien de ce côté également, comme il se doit, à peu près tangentiellement à l'axe des abscisses.

Il nous a donc semblé utile de reprendre, à l'aide d'un dispositif mieux approprié, l'étude de la partie infrarouge de l'émission luminescente de toute une série d'échantillons de sulfure de cadmium activés à l'argent. C'est l'objet du présent travail.

Existence de deux sortes de centres luminogènes argent.

Nous avons utilisé un spectrographe à trois prismes de verre dont le chassis photographique était remplacé par un plateau métallique comportant une fente réglable qu'un dispositif à déplacement micrométrique rendait apte à explorer le spectre, jusque vers 2 microns. Derrière cette fente était fixée une cellule photoélectrique au sulfure de plomb, de bonne sensibilité au delà de 0,70μ. A l'aide d'une lentille de quartz, on formait sur l'échantillon à examiner l'image (filtrée à travers une solution de sulfate de cuivre et un verre de Wood) de la plage éclairante d'une lampe Philora SP 500, à circulation d'eau, de brillance 30 000 stilbs, alimentée par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension, dispositif déjà utilisé antérieurement. L'émission luminescente était renvoyée vers la fente du spectrographe à l'aide d'un miroir concave, après modulation par un disque denté tournant. Pour chaque position de la fente d'exploration, la réponse de la cellule photoélectrique, convenablement amplifiée, a été comparée à celle obtenue par examen d'une source étalon. La détermination de la répartition énergétique spectrale est ainsi rapide et précise.

Les courbes de la figure 1 représentent ces répartitions ainsi obtenues de l'émission fluorescente d'échantillons de sulfure de cadmium préparés à

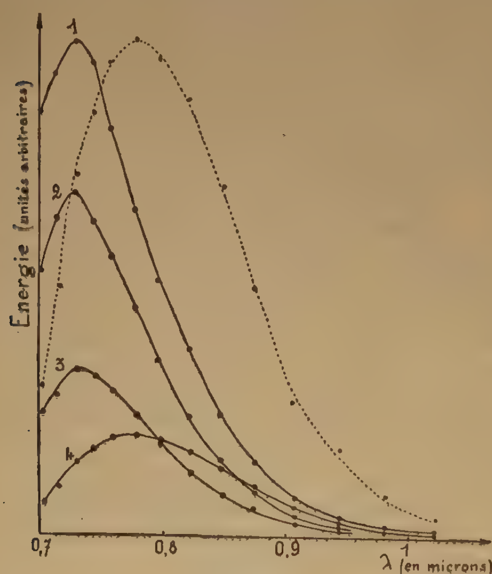


Fig. 1.

partir du précipité formé par action des ions thiosulfurique sur les ions cadmium en solution très concentrée (4) et respectivement calcinés à 600, 700, 800 et 900° en présence de 5.10^{-5} d'argent (à l'état de nitrate).

L'allure générale de ces courbes est bien la même que celle décrite précédemment [(2), fig. 2]. Le rapide affaiblissement de la luminescence provoqué par l'accroissement de la température de calcination se trouve également confirmé. Enfin, tout au moins pour les produits calcinés à 600, 700 et 800° (respectivement : courbes 1, 2, et 3 de la figure 1 ci-jointe), le maximum d'intensité d'émission a lieu pour 0,73μ, ce qui n'est que légèrement différent du résultat obtenu par photométrie photographique (0,74 μ).

Par contre, grâce à cette nouvelle technique, il devient apparent que pour tous ces produits, la bande d'émission se prolonge jusqu'à 1,05 μ et que les courbes, toutes tangentes à l'axe des abscisses, ne montrent pas de déformations dans l'infrarouge.

Enfin, pour le produit calciné à 900°, pour lequel la photométrie photographique avait conduit à une courbe difficilement interprétable [(2), fig. 2, courbe 900°], nous obtenons maintenant une courbe approximativement gaussienne (courbe 4 de la figure ci-jointe). Mais son maximum d'intensité d'émission se trouve nettement décalé vers les grandes longueurs d'onde, par rapport à celui des produits calcinés à plus basses températures : il se situe à 0,78 μ, à mieux que 0,005 μ près. La courbe pointillée de la figure 4' n'est que la transposition de la précédente à une échelle d'ordonnées cinq fois plus grande. Elle a été tracée pour mieux faire apparaître ce décalage. Elle montre en outre que le rendement de luminescence de ce SCd (Ag) calciné à 900° n'est que d'environ 1/5 de celui du même luminophore calciné à seulement 600°.

Comme il a été dit dans l'introduction du précédent travail (2), les auteurs qui, avant 1950, avaient abordé la question de la luminescence du sulfure de cadmium activé à l'argent indiquaient seulement (lorsqu'ils ne la niaient pas), qu'elle est faible et intéresse uniquement la région rouge extrême du spectre et qu'elle se prolonge probablement dans l'infrarouge. La bande d'émission peu intense comprise entre 0,70 μ et 1,05 μ, qui caractérise le sulfure de cadmium activé à l'argent calciné à 900° (courbe 4) semble donc correspondre au phénomène déjà entrevu (5). Son maximum d'intensité d'émission à 0,78 μ concorde d'ailleurs assez bien avec l'extrapolation (6) des courbes de S. Rothschild (7) représentant la position du « centre de gravité » de la bande d'émission en fonction de la composition des sulfures mixtes zinc-cadmium activés à l'argent. C'est probablement parce qu'on a coutume de calciner ce genre de luminophores plutôt vers 1 000 ou 1 200° que vers 600°, que la belle fluorescence rouge vif du sulfure de cadmium activé à l'argent et calciné à température relativement basse était jusque-là passée inaperçue.

Deux sortes de centres luminogènes argent peuvent donc exister dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium. Dans les produits calcinés à température élevée, ce sont les centres à émission de plus grande longueur d'onde (presqu'uniquement infrarouge) qui prédominent. Ceux à émission de plus courte longueur d'onde sont au contraire de beaucoup les plus nombreux dans les mêmes luminophores calcinés à température relativement basse. Les premiers ne sont cependant pas totalement absents dans les produits calcinés à 800 ni à 700° : les courbes correspondantes 3 et 2 (figure ci-jointe) ne sont en effet visiblement pas gaussiennes, mais présentent une « queue d'émission » dans l'infrarouge. La présence simultanée des deux sortes de centres peut même être décelée dans les échantillons de SCd (Ag) calcinés à 600°. En effet, la figure 5 du mémoire cité (2) permet de comparer les courbes de répartition énergétique spectrale des émissions d'une série de SCd (Ag) calcinés à 600° en présence de quantités croissantes d'argent. On y constate une déformation progressive de ces courbes qui indique que la proportion des centres luminogènes à émission de plus grande longueur d'onde reste faible mais augmente nettement lorsque la concentration d'argent diminue. Il y a donc là une analogie frappante de ces luminophores avec d'une part le sulfure de zinc activé au cuivre (8, 9) et d'autre part le sulfure de cadmium activé au cuivre (10). Dans chacun d'eux en effet, deux sortes de centres luminogènes sont également connus et ceux à émission de plus courte longueur d'onde sont, de la même façon, d'autant plus relativement nombreux que la concentration de l'impureté luminogène est plus grande.

La température de calcination du sulfure de cadmium activé à l'argent exerce donc une double influence sur les propriétés luminescentes :

1° *Diminution du rendement de luminescence:* L'intensité de la lumière excitatrice ayant été maintenue bien constante, la valeur du rendement de luminescence de chaque échantillon est proportionnelle à la surface comprise entre la courbe de répartition énergétique spectrale correspondante et l'axe des abscisses. Cette surface ne cesse de diminuer quand on passe successivement de la courbe 1 aux courbes 2, 3 et 4. Même sans tenir compte de la partie rouge de l'émission de longueur d'onde inférieure à 0,70 μ (surtout importante pour les courbes 1, 2 et 3), on trouve ainsi que les rendements de luminescence des échantillons calcinés à 600, 700, 800 et 900° sont respectivement comme les nombres : 1, 0,65, 0,33 et 0,25. L'accroissement de la température de calcination entraîne donc une diminution rapide du rendement global de luminescence.

2° *Variation de la nature des centres luminogènes;* La photométrie photographique, qui est assez précise entre 0,615 μ et 0,70 μ, avait montré que dans ce domaine spectral l'émission du sulfure de cadmium à l'argent calciné à 900° est insignifiante [(2), fig. 2]. Les centres luminogènes 0,73 (*) sont donc presque absents de ce produit. Par contre, on voit par comparaison des courbes 3 et 4, puis 2 et 4 du présent travail que l'émission du produit calciné à 900° est plus intense entre 0,80 μ et 1,05 μ que celle du produit calciné à 800°, et entre 0,80 μ et 1,05 μ que celle du produit calciné à 700°. Ainsi, lorsqu'on passe de 700 ou 800 jusqu'à 900°, en même temps que les centres luminogènes 0,73 disparaissaient et en dépit de la diminution du rendement total de luminescence les centres 0,78 deviennent plus nombreux. Il est logique d'admettre que par augmentation de la température de calcination, des centres 0,73 se transforment en centre 0,78.

Microdosage radiochimique de l'argent inclus dans le sulfure de cadmium.

Il nous a semblé important de savoir si cette double influence pouvait ou non être rapportée à une variation de la solubilité de l'argent luminogène dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium, en fonction de la température de préparation (11).

Le microdosage radiochimique est souvent la méthode de beaucoup la plus sensible pour déterminer la concentration de traces d'impuretés luminogènes. Nous avons montré (12) que c'est un procédé particulièrement avantageux de dosage des éléments pour lesquels une assez courte irradiation dans un flux de neutrons thermiques fait apparaître une grande activité spécifique si, en même temps, les séparations chimiques nécessaires sont suffisamment commodes par rapport à la période des radio-isotopes formés. L'argent ne présente pas tous ces caractères. Son isotope naturel 107 (abondance 51,35 %) ne donne en effet par action des neutrons thermiques que deux radio-isotopes de périodes beaucoup trop courtes pour qu'ils puissent être utilisés en analyse chimique : ^{108}Ag, obtenu par réaction (n, γ) n'a qu'une période de 2,33 mn et ^{107}Ag, résultat d'une réaction (n, n) une période de seulement 44,3 s. Quant à l'isotope naturel 109, il conduit par réaction (n, γ) au radio-argent 110, de période assez longue : 270 jours. La section efficace de la réaction nucléaire n'a pas une valeur très élevée : 1, 4 barn. De sorte que, après une semaine d'irradiation dans un flux de 10^{11} neutrons thermiques

(*) Pour la simplification du langage, les centres luminogènes à émission de plus courte longueur d'onde (maximum d'intensité d'émission à 0,73μ) seront appelés centres luminogènes 0,73 et ceux à émission de plus grande longueur d'onde (maximum d'intensité d'émission à 0,78μ) : centres luminogènes 0,78.

par cm^2 et par s, l'activité spécifique conférée à l'argent n'est que de 310 μC.

Quoique petite, cette activité est suffisante pour faire du microdosage radiochimique de l'argent une méthode de microanalyse beaucoup plus sensible que toutes les autres. Admettons par exemple, pour un comptage de quelques minutes seulement, que l'on prenne comme limite de détection 20 % du mouvement propre très régulier de notre compteur à cloche à fenêtre mince (soit environ 2 impulsions supplémentaires par minute) : la plus petite masse d'argent marqué détectable est ainsi de l'ordre de 0,04 μg.

Le dosage de l'argent inclus dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium a d'abord été effectué sur des fractions des échantillons même dont la répartition énergétique spectrale de l'émission fluorescente est donnée sur la figure 1. En premier lieu, les prises d'essai ont été laissées en contact d'une solution de cyanure de potassium pendant plusieurs jours, en vue d'éliminer le sulfure d'argent qui aurait pu subsister à la surface des microcristaux. Après lavage soigné et séchage ces prises d'essai ont été soumises, ainsi que du nitrate d'argent pur servant de témoin, pendant une semaine, au même flux de neutrons thermiques de la Pile de Saclay. Ultérieurement, une masse connue de chaque échantillon était attaquée par l'acide nitrique. Le résidu de l'évaporation à sec était ensuite échauffé à l'aide d'un intense faisceau infrarouge jusqu'à complète combustion du soufre (*). Par redissolution dans l'eau nitrique, addition de 2 à 3 mg d'ions argent inactif puis d'un excès de chlorure de sodium, on obtenait un précipité de chlorure d'argent entraînant tout le radioargent 110. Ce précipité était à plusieurs reprises, alternativement mis en solution dans l'ammoniaque puis reprécipité en milieu acide pour éliminer aussi complètement que possible le cadmium radioactif susceptible d'être adsorbé. La comparaison de l'activité finale de ce précipité à celle du précipité de même poids, disposé selon la même géométrie et provenant d'une partie alicote du témoin permet le calcul de la teneur en argent de l'échantillon.

Dans chacun des produits à analyser, le radiocadmium 114 était au moins 20 000 fois plus abondant et 7 000 fois plus radioactif que le radioargent à doser. L'opération délicate de l'analyse, dont il convenait de vérifier l'efficacité, était donc la séparation totale de ces deux éléments. Mais une vérification directe n'est pas aisée, en raison des longues périodes de ^{114}Cd (43 jours) et de ^{110}Ag (270 jours). Par ailleurs, un trop grand nombre de mises en solution du chlorure d'argent dans l'ammoniaque suivies de reprécipitations, doit être évité par crainte de pertes non contrôlables d'argent marqué.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons donc préparé à nouveau des luminophores SCd (Ag) en calcinant pendant une demi-heure en atmosphère d'azote, à diverses températures, du sulfure de cadmium pur additionné de nitrate d'argent marqué par la présence de radio-argent 110. Après traitement au cyanure de potassium, comme ci-dessus, l'argent était dosé comme dans la première série d'expériences. Mais une seule précipitation du chlorure d'argent était alors suffisante.

Ces deux séries d'analyse ont donné des résultats concordants. Ainsi, pour les échantillons dont la répartition énergétique spectrale est représentée sur la figure 1, tous calcinés en présence de 5.10^{-5} d'argent, nous avons trouvé comme teneur de l'argent réellement fixé dans le réseau : $(4{,}1 \pm 0{,}3).10^{-5}$ dans le produit calciné à 600°, $(4{,}1 \pm 0{,}3).10^{-5}$ dans celui calciné à 700°, $(3{,}3 \pm 0{,}6).10^{-5}$ dans celui calciné à 800°, $(3{,}8 \pm 0{,}4).10^{-5}$ dans celui calciné à 900° et enfin $(3{,}9 \pm 0{,}4).10^{-5}$ dans celui calciné à 1 000° (deuxième série d'expériences) (**).

On voit donc que pratiquement, quelle que soit la température de calcination, la teneur en argent de ces différents luminophores est voisine de 4.10^{-5}, soit 80 % du luminogène mis en œuvre.

Remarques sur la constitution des centres extincteurs.

Les résultats ci-dessus montrent que l'influence observée de l'accroissement de la température de calcination ne peut être due à une importante variation de la concentration de l'argent réellement inclus dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium Nous sommes donc conduits à admettre qu'une température de calcination élevée favorise la formation de certains défauts de réseau qui introduisent dans la zone interdite des niveaux énergétiques discrets extincteurs (recombinaison électron-trou sans émission optique).

Il est peu probable que ces centres extincteurs soient constitués d'atomes étrangers agissant comme poison de la luminescence. Nous avons en effet observé le même effet de l'élévation de la température de calcination sur des échantillons de sulfure

(*) Cette précaution évite d'avoir à tenir compte de l'argent marqué susceptible de s'adsorber en quantités non négligeables sur le soufre amorphe.

(**) Chacune des valeurs données ici représente la moyenne de quatre mesures distinctes. Or, lorsque les prises d'essai sont effectuées sur des solutions, la précision du microdosage est de l'ordre de 5 %. Les écarts beaucoup plus importants constatés ici sont donc seulement des différences d'échantillonnage. On voit que, malgré les soins apportés à la préparation (broyage méticuleux avant, mélange à nouveau après), il est très difficile d'obtenir, sur quelques grammes seulement, des luminophores de parfaite homogénéité.

de cadmium activés à l'argent, préparés à partir de sels de cadmium d'origine diverses, soit par précipitation par l'hydrogène sulfuré, soit par précipitation par le thiosulfate de sodium.

Comme on l'a vu ci-dessus, les centres luminogènes 0,73 sont de beaucoup prédominants dans le produit calciné à 600°; ils sont probablement constitués par un atome d'argent substitutionnel, entouré de quatre atomes de soufre. Il paraît vraisemblable que la dissociation du sulfure de cadmium observée à 1 260° [13] commence dès 600°. Elle ferait apparaître des lacunes soufre, en nombre progressivement croissant avec la température. Il est logique de penser que dans ces conditions, ces lacunes placées dans le réseau selon une répartition de hasard, joueraient le rôle de centres extincteurs par exemple en constituant des pièges à trous positifs, réduisant les transferts d'énergie vers les centres luminogènes.

Quant à la transformation d'un centre luminogène 0,73 en centre 0,78, elle est certainement provoquée par une modification de l'entourage de l'atome d'argent luminogène; il est possible qu'elle résulte de la substitution d'un atome de soufre voisin par un atome d'oxygène, comme nous l'avons admis dans le cas du sulfure de zinc activé au cuivre [9].

Quoi qu'il en soit, l'apparition dans ces conditions de centres extincteurs nous incite à la remarque suivante. On admet souvent que pour des produits de préparation soignée, où l'introduction d'impuretés poisons a été évitée autant que possible, l'absence de luminescence est un test de pureté, au moins vis-à-vis des divers luminogènes. Lors de la préparation de monocristaux de sulfure de cadmium que l'on destine à des études de photoconductibilité ou d'absorption optique (par exemple, dans une même fournée), il arrive que pour choisir les échantillons les plus purs, on trie ceux de plus faible luminescence. On voit qu'en réalité, pour en juger, ce seul test ne peut suffire et qu'il est indispensable de le compléter en procédant à une microanalyse chimique Le plus souvent, le microdosage radiochimique est la méthode qui convient le mieux.

Position énergétique des centres luminogènes.

Dans la théorie classique des bandes, l'atome étranger luminogène introduit dans la zone interdite un niveau énergétique discret dont on calcule la distance à la bande de conductibilité d'après la longueur d'onde du maximum d'intensité de l'émission luminescente. L'intérêt qu'il peut y avoir à considérer également l'écart énergétique entre la bande de valence et le niveau d'un centre luminogène de nature donnée a été démontrée par l'un de nous par la comparaison des propriétés des luminophores à base de sulfure de zinc, activés au cuivre ou à l'argent avec celles des luminophores à base de sulfure de cadmium, également activés au cuivre ou à l'argent, au fur et à mesure de la découverte de ces dernières [3, 6, 9]. Pour une sorte déterminée de centres luminogènes, cet écart varie peu lorsqu'on passe du

TABLEAU I

Luminophores

Largeur de la zone interdite	S Zn		S Cd	
	3,70 eV		2,43 eV	
Nature des centres luminogènes	Longueur d'onde du maximum d'intensité d'émission	Ecart énergétique entre bande du valence et niveau du centre	Longueur d'onde du maximum d'intensité d'émission	Ecart énergétique entre bande de valence et niveau du centre
Centres cuivre à émission de plus grande longueur d'onde.....	0,523 μ	1,33 eV	1,02 μ	1,21 eV
Centres cuivre à émission de plus courte longueur d'onde.....	0,445 μ	0,91 eV	0,82 μ	0,92 eV
Centres argent à émission de plus grande longueur d'onde.....	0,445 μ	0,91 eV	0,78 μ	0,84 eV
Centres argent à émission de plus courte longueur d'onde.....	—	—	0,73 μ	0,73 eV

sulfure de zinc au sulfure de cadmium. Dans les deux cas présents, la bande de valence est définie par l'état énergétique des électrons d'ionisation des atomes de soufre. Ce résultat semble donc indiquer que l'atome luminogène étranger est beaucoup plus fortement lié aux atomes de soufre voisins qu'aux atomes de zinc ou de cadmium. Il permet de rejeter dans ce cas la théorie de l'atome luminogène en position interstitielle ([14]).

Ce point de vue se trouve renforcé par la mise en évidence, dans le présent travail, d'une deuxième sorte de centre luminogène argent dans le sulfure de cadmium. On ne pouvait jusqu'ici comparer les centres luminogènes argent connus dans le sulfure de zinc calciné à 1 100° qu'aux seuls centres argent connus dans le sulfure de cadmium (ceux existant dans les échantillons calcinés à température relativement basse). Or c'est précisément là que l'écart énergétique entre la bande de valence et le niveau des centres variait le plus, d'un luminophore à l'autre ([6]). Si par contre on compare maintenant, comme dans le tableau I, les centres argents du sulfure de zinc (wurtzite) à ceux qui prédominent dans le sulfure de cadmium calciné à haute température, auxquels ils s'apparentent beaucoup plus probablement, on voit que ces écarts énergétiques ont des valeurs plus proches. Cela nous paraît un argument supplémentaire pour admettre que ces centres argent sont de même nature.

S'il en est ainsi, on ne connaît pas jusqu'ici dans le sulfure de zinc de centres luminogènes argent équivalents à ceux qui sont responsabbles de la vive fluorescence rouge du sulfure de cadmium pur. Nous poursuivons nos recherches pour tenter de préciser s'il en existe.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Grillot. — *C. R.*, 1950, **230**, 1159 et 1280.

(2) E. Grillot. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 115-122.

(3) E. Grillot et P. Guintini. — *C. R.*, 1953, **236**, 802.

(4) E. Grillot. — *Bull. Soc. chim. France*, 1951, **19**, 36-45.

(5) Voir notamment : A. Guntz. — *Ann. Chim.*, 1926, **5**, 157 et N. Riehl. — *Phys. und techn. Avend. d. Luminesc.*, Berlin 1941, p. 28.

(6) E. Grillot. — *Congrès des Sociétés Savantes*, Lille 1955, p. 71-87.

(7) S. Rothschild. — *Z. f. Phys.*, 1938, **108**, 21.

(8) S. Rothschild. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 635.

(9) E. Grillot et M. Bancie-Grillot. — *J. electrochem. Soc. (U.S.A.)*, 1953, **100**, 49 C.
E. Grillot. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 513-521.

(10) E. Grillot et P. Guintini. — *C. R.*, 1954, **239**, 418.

(11) M. Bancie-Grillot. — *C. R.*, 1956, **242**, 1159.

(12) E. Grillot et M. Bancie-Grillot. — *Conference on Luminescence*, Cambridge 1954; *British J. of appl. Phys.*, 1955, **6**, 95-96.

(13) E. Grillot. — *C. R.*, 1956, **242**, 779.

(14) M. Curie et D. Curie. — Questions actuelles de luminescence cristalline. *Cahiers de Physique*, mars 1955, p. 23.

N° 68. — DÉCOMPOSITION RADIOCHIMIQUE DE L'HYDRAZINE EN SOLUTION AQUEUSE

par Marc LEFORT et Moïse HAÏSSINSKY

[*Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le 22.3.56.*)

SOMMAIRE

L'hydrazine en solution aqueuse désaérée est transformée en ammoniaque et azote par les rayons α et γ. Les résultats s'interprètent en admettant que les produits radiolytiques du solvant, radicaux OH et atomes H, conduisent au radical azoté N_2H_3 susceptible ensuite de se dismuter en $N_2 + 2NH_3$. En solution nettement alcaline, on doit envisager la dissociation de N_2H_3 en $N_2H_2^- + H^+$, ce qui inhibe par répulsion électrostatique cette dismutation et favorise la réaction inverse $N_2H_2^- + H$.

Les solutions aérées sont décomposées avec le même rendement lorsque le pH est inférieur à 9. Mais l'azote est, dans ces cas, le seul produit de la réaction comme d'ailleurs lorsqu'on irradie en absence d'air mais en présence d'eau oxygénée. Le radical HO_2 a alors le même effet que l'atome H en ce qui concerne la destruction de l'hydrazine.

Aux pH supérieurs à 9, on mesure de forts rendements initiaux qui sont expliqués par une réaction en chaîne. Celle-ci est initiée par l'ion O_2^- du radical acide HO_2, et propagée par un transfert d'électron entre N_2^- et O_2. Ce mécanisme s'applique aussi à l'autooxydation de l'hydrazine.

Enfin l'étude des actions des rayons alpha montre en particulier que, même pour des solutions neutres où l'eau oxygénée oxyde l'hydrazine en azote seulement, on observe la formation d'ammoniaque avec un rendement relativement important. Ceci est difficilement compatible avec l'idée d'un rendement « moléculaire » en H_2O_2, égal ou supérieur à G_{H_2}, dont on confirme la constance pour ce type de rayonnement.

Le comportement chimique de l'hydrazine en solution aqueuse en présence de divers agents d'oxydo-réduction est assez particulier et dépend de la nature de ces agents (1). Les ions ferriques, cobaltiques et cériques lui enlèvent un électron avec formation probable du radical N_2H_3, lequel dismute ensuite en $N_2 + NH_3$.

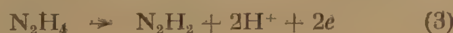


$$N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H^+ + e \qquad (1)$$



$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3 \qquad (2)$$

Avec l'eau oxygénée, les persulfates, les chlorates, les bromates et les molybdates, on a transfert de deux électrons et oxydation totale en azote qu'on présume se produire en passant par le radical N_2H_2.



$$N_2H_4 \rightarrow N_2H_2 + 2H^+ + 2e \qquad (3)$$



$$N_2H_2 \rightarrow N_2 + 2H^+ + 2e \qquad (4)$$

L'hydroxylamine qui est un réducteur ayant dans certains cas des propriétés voisines de celles de l'hydrazine, s'oxyde en formant N_2O, puis des nitrites, mais elle peut aussi agir comme oxydant et former de l'ammoniaque.

Il nous a paru alors intéressant d'examiner le comportement de ces deux substances sous l'action des radiations ionisantes qui produisent dans l'eau, comme on le sait, des radicaux libres OH et H et dans certaines conditions H_2O_2, H_2 et le radical HO_2.

La décomposition de l'hydrazine à l'état gazeux a été étudiée par Rolland (2), puis par Van Tiggelen (3). Le premier de ces auteurs a trouvé que l'hydrazine est détruite par les rayons α en azote et ammoniac selon la réaction stoechiométrique :



$$2N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2NH_3 + H_2$$

Van Tiggelen a surtout étudié la décomposition par les rayons alpha en présence d'un grand excès d'hydrogène. Les atomes H formés par ce gaz seraient les initiateurs des réactions.



$$N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2$$
$$2NH_2 \rightarrow N_2 + 2NH_3$$

Expérimentalement, les proportions d'ammoniac et d'azote trouvées sont assez variables et ne correspondent pas aux équations précédentes. On admet plutôt actuellement que le premier stade de la réaction consiste à produire le radical N_2H_3 selon l'équation (1). Ce mécanisme est suggéré notamment par Mc Donald, Kahn et Gunning (4) pour interpréter leurs expériences sur la décomposition photochimique de l'hydrazine.

Notre travail était déjà très avancé lorsqu'a paru un mémoire de Dewhurst et Burton (5) sur l'action des rayons gamma sur les solutions désaérées d'hydrazine. Nous avons examiné moins systématiquement ces phénomènes mais avons, par contre, étendu les recherches aux rayons α et aux solutions irradiées par ces divers rayonnements, en présence d'oxygène. Lorsque les conditions de

nos expériences étaient les mêmes que celles de Dewhurst et Burton les résultats sont dans les deux cas en très bon accord, ce qui mérite déjà d'être signalé en chimie des radiations. L'extension de l'étude aux solutions aérées nous a cependant amenés à modifier l'interprétation donnée par ces auteurs du rôle du pH et à proposer un mécanisme pour la réaction en chaîne qu'on observe en présence d'oxygène.

Les résultats obtenus par irradiation de l'hydroxylamine feront l'objet d'un second mémoire (*).

Méthodes analytiques.

D'après ce que nous avons vu sur la décomposition chimique de l'hydrazine et d'après ce qu'on sait sur la radiolyse de l'eau, notre étude devait nécessairement comporter des méthodes précises de dosage de N_2H_4, NH_3, N_2, H_2O_2 et H_2. On ne pouvait cependant pas exclure à priori la formation radiochimique d'autres produits azotés tels que NH_2OH, N_2O, NO_2^-, ou NO_3^-. Nous avons donc établi des procédés permettant de doser chacun d'eux en présence des autres. Mais, comme l'expérience a montré qu'en aucun cas ces derniers composés ne sont décelables par irradiation de l'hydrazine, et qu'ils figurent parmi les produits de la décomposition radiochimique de l'hydroxylamine, nous décrirons dans le mémoire intéressant celle-ci les méthodes mises au point pour leur dosage.

Dosage de l'hydrazine.

La méthode de Pesez et Petit (6) est particulièrement bien indiquée pour notre étude puisqu'elle est spécifique de l'hydrazine. Elle consiste à former la diméthylaminobenzaldazine colorée en jaune orange par réaction du chlorhydrate de diméthylaminobenzaldéhyde sur l'hydrazine en solution alcoolique. Le maximum d'absorption à 4 650 Angstroms permet de faire des mesures spectrophotométriques très précises pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} M. La coloration devient stable après 10 mn et le reste pendant plusieurs heures; l'absorption suit la loi de Beer.

Les prises d'essai, de 0,1 cm³, étaient additionnées d'un cm³ d'une solution préparée en dissolvant 0,4 g de benzaldéhyde dans 20 cm³ d'éthanol et 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On complétait à 10 cm³ avec de l'alcool. Une densité optique de 0,6 correspond à une concentration de 10^{-5} M dans la solution alcoolique et de 10^{-3} M dans la prise d'essai.

(*) Ce travail a été réalisé partiellement grâce à une subvention accordée par le C. E. A. que nous remercions.

Dosage de l'ammoniaque.

Nous avons employé la méthode décrite par Lubochinsky et Zalta (7). Elle est basée sur la synthèse de l'indophénol chloré, de coloration bleue intense. Le dosage peut se faire en présence d'hydrazine et d'hydroxylamine, ce qui présente de grands avantages. Il est très sensible et demande pour cette raison même des précautions en ce qui concerne l'élimination de toutes traces de vapeurs ammoniacales dans le laboratoire.

On doit prendre soin de neutraliser la prise d'essai, si besoin est, en l'amenant à pH 4,6 et en se servant du rouge de méthyle comme indicateur. On lui ajoute 1 cm³ d'une solution de phénate de sodium à 50 g par litre, conservée au froid, 1 cm³ d'un tampon de phosphate de sodium fixant le pH à 12, un cm³ de nitroprussiate au 2/1 000 et 0,25 cm³ d'une solution d'hypochlorite à 4° chloré. Les deux dernières solutions sont préparées au dernier moment en raison de leur instabilité. Après 15 à 20 mn, la coloration atteint son maximum et reste stable pendant plusieurs jours. La mesure de la densité optique à 630 mμ permet de doser l'ammoniaque à des concentrations inférieures à 10^{-5} M.

Dans les solutions alcalines, l'ammoniaque produite par le rayonnement n'est plus fixée sous forme d'ions NH_4^+, mais une partie au moins s'échappe de la solution que l'on dose alors avec les autres gaz.

Eau oxygénée.

On a dosé l'eau oxygénée éventuellement produite par la méthode d'oxydation de l'iodure de potassium en présence de molybdate, en prenant des précautions spéciales pour éviter la réduction par l'hydrazine de l'iode libéré. En se plaçant à pH 5,2, la réaction $I_2 + N_2H_4$ est lente, et la solution à ce pH est encore trop peu acide pour que l'iodure s'oxyde spontanément à la lumière. On doit cependant faire la mesure immédiatement après l'addition d'iodure et éviter tout écart de pH.

Microanalyse de gaz.

L'analyse des gaz produits est indispensable pour établir le mécanisme de la radio-décomposition de l'hydrazine. L'appareil utilisé permet d'analyser entre 1 et 200 mm³ de gaz à la pression atmosphérique. On extrait les gaz de la solution irradiée et on condense la vapeur d'eau dans un piège refroidi à la neige carbonique. Une pompe permet de les faire circuler dans une enceinte à une pression comprise entre 10^{-5} et 10^{-2} mm de mercure, selon la quantité de gaz. Un piège à température variable retient NH_3, N_2O et éventuellement CO_2. L'hydrogène est séparé par un four à palladium fonctionnant à 350° C. Un alphamètre (8) permet de contrôler à chaque instant les proportions d'hydrogène, d'azote et d'oxy-

gène. Par combustion de l'hydrogène et de l'oxygène sur un fil de platine chauffé, on mesure la quantité d'oxygène. Après évacuation des gaz non condensables, on réchauffe le piège à température variable et on mesure N_2O à l'alphamètre, la courbe du courant d'ionisation en fonction de la pression étant différente de celle de NH_3 ou de N_2. On vérifie qu'il s'agit bien de N_2O par décomposition sur le filament de platine au rouge en $N_2 + 1/2\ O_2$ (augmentation du volume de 1/2), ou par combustion avec de l'hydrogène ($N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$)-diminution du volume de moitié.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Irradiation par les rayons gamma de solutions désaérées.

Nous avons utilisé 90 curies de radiocobalt comme source de rayonnement. Le débit (dose absorbée par cm³ et par minute) était de $1,06.10^{17}$ eV/cm³/mn. (1 700 rads/mn). On l'a déterminé avec le dosimètre chimique au sulfate ferreux, en prenant $G = 15,6$ comme rendement radiochimique d'oxydation des ions ferreux.

Les solutions irradiées étaient préparées en dissolvant du sulfate d'hydrazine Prolabo R. P. dans de l'eau tridistillée. Le dégazage se faisait par congélation sous vide selon la méthode habituelle (9).

Nos expériences ont porté essentiellement sur des solutions désaérées de concentration 10^{-3} M en hydrazine. Comme elles sont, pour ces solutions, largement couvertes par celles de DEWHURST et BURTON (5)

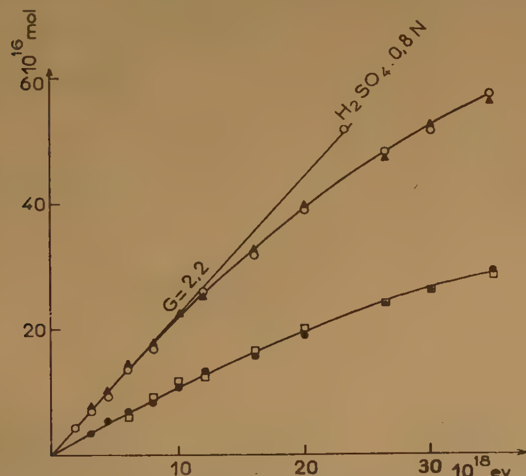


Fig. 1. — Décomposition de solutions d'hydrazine 10^{-3} M à pH 3,3.
○ — N_2H_4, ▲ NH_3, □ N_2, • H_2

nous allons seulement résumer brièvement nos résultats :

Le sulfate d'hydrazine est décomposé par les rayons gamma en azote et ammoniaque, selon la réaction stoechiométrique :



$$N_2H_4 \rightarrow NH_3 + 1/2N_2 + 1/2H_2$$

Il ne se forme ni oxygène, ni eau oxygénée, ni hydroxylamine, ni nitrite, ni nitrate. Le pH de

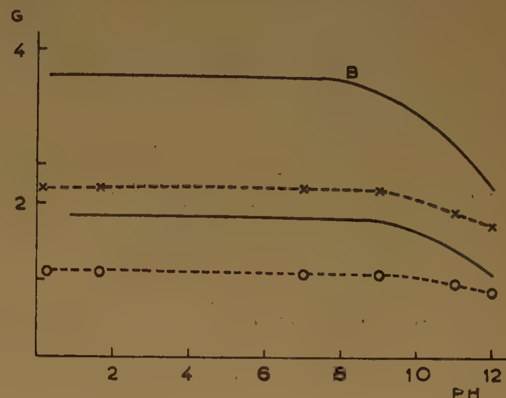


Fig. 2. — a) Rôle du pH.
B Résultats de Dewhurst et Burton, 5.10^{-3} M.
---×--- Concentration 10^{-3} M, hydrazine (présent travail)
---○--- — azote (présent travail).

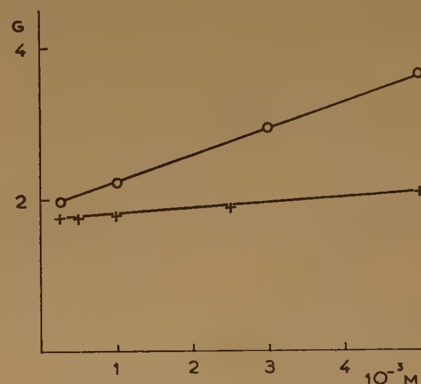


Fig. 2. — b) Rôle du pH.
——○—— Effet de concentration à pH 2.
——●—— — à pH 12.

la solution, initialement de 3,3, passe à 2,5 lorsque tout l'hydrazine a disparu. Cette diminution est due à la libération de H_2SO_4, par suite de la transformation de N_2H_4 en N_2. Le rendement initial de décomposition est égal à $G_{(-N_2H_4)} = 2G_{N_2} = 2,2$.

Il ne dépend ni du pH, entre 0 et 10, ni du débit. A pH 0, en milieu acide sulfurique, il reste constant pendant toute l'irradiation, tandis qu'aux autres pH, il baisse au fur et à mesure de la décomposition (voir figure 1).

Entre les pH 11 et 13, le rendement initial baisse

légèrement pour devenir égal à 1,7 à pH 13. Ce résultat serait apparemment en désaccord avec celui de Dewhurst et Burton qui ont trouvé une baisse de rendement déjà notable à pH 10 et une diminution de presque la moitié à pH 12. Mais les observations de ces auteurs ont été faites pour une concentration de 5.10^{-3} M en hydrazine, alors que nous avons opéré à 10^{-3} M (fig. 2*a*). D'autre part, Dewhurst et Burton ont montré que le rendement augmentait notablement avec la concentration en milieu acide ou neutre; il passe, par exemple, de 2,2 à 3,6 entre 10^{-3} et 5.10^{-3} M. On pouvait donc supposer que la différence avec nos résultats soit due à ce que la concentration n'était pas la même dans les deux séries d'expériences en milieu alcalin, et nous avons effectivement trouvé que le rendement de décomposition de l'hydrazine augmente beaucoup plus lentement en milieu alcalin qu'en milieu acide lorsque la concentration initiale est accrue (fig. 2*b*). Il passe de 1,7 à 2,2 entre 10^{-3} M et 5.10^{-3} M. Il en résulte que plus la solution est diluée, moins la variation de la baisse de rendement est prononcée lorsque le pH augmente. Cette baisse elle-même commence à un pH plus élevé (10,5 pour 10^{-3} M, contre 9 pour 5.10^{-3}). Nous verrons que le pH auquel on commence à observer l'autooxydation en présence d'air coïncide avec le pH pour lequel la chute de rendement commence à être décelée.

2. Rôle de l'eau oxygénée.

On sait qu'en milieu acide (pH inférieur à 5) l'eau oxygénée ne réagit que très lentement avec l'hydrazine. Comme nous n'avions trouvé aucune trace d'eau oxygénée dans les solutions irradiées, nous nous sommes demandés si cela était dû à sa décomposition radiochimique ou si elle ne se formait pas du tout. En ajoutant à une solution de sulfate d'hydrazine 10^{-3} M de l'eau oxygénée (2.10^{-3} M) et en irradiant sous vide aux rayons γ, nous avons constaté que l'hydrazine était décomposée avec un rendement plus faible (G = 1,1) et que l'ammoniaque n'était plus produite :

$$G_{(-N_2H_4)} = G_{N_2} = 1,1$$

Le rendement en hydrogène est diminué ($G_{H_2} = 0,4$ au lieu de 1,1) et égal à celui observé en présence d'air (voir plus loin).

Enfin le rendement de décomposition de H_2O_2 est égal à 2,5.

Ces résultats, en accord avec ceux plus complets de Dewhurst et Burton, montrent que même si de l'eau oxygénée est formée dans les solutions d'hydrazine irradiées, celle-ci peut ensuite se décomposer.

3. Oxydation en présence d'air.

L'hydrazine est décomposée en présence d'air avec le même rendement qu'en son absence, lorsque le pH ne dépasse pas 8. Nous n'avons trouvé dans la solution irradiée aucune trace d'hydroxylamine, de nitrate, ni d'ammoniaque ou d'acide azothydrique. Dans les gaz nous n'avons pas décelé de protoxyde d'azote. Le seul produit azoté formé est donc *l'azote* lui-même comme c'est le cas dans l'oxydation par l'eau oxygénée. On trouve donc :

$$G_{N_2} = G_{(-N_2H_4)} = 2,2$$

Le rendement en hydrogène est égal à 0,4 et, en milieu acide, l'eau oxygénée est formée avec un rendement voisin de 0,7.

Aux pH compris entre 9 et 13, les solutions d'hydrazine subissent une rapide auto-oxydation et ne sont stables qu'en l'absence d'oxygène. Le rayonnement accélère considérablement l'oxydation et le rendement radiochimique initial est supérieur à 20. Il présente un maximum à pH 12. A pH 9 il n'est plus que de 6 et à pH 13 de 15 environ.

D'autre part, il baisse au cours des irradiations. Pour une solution 10^{-3} M à pH 12, il passe de G = 20

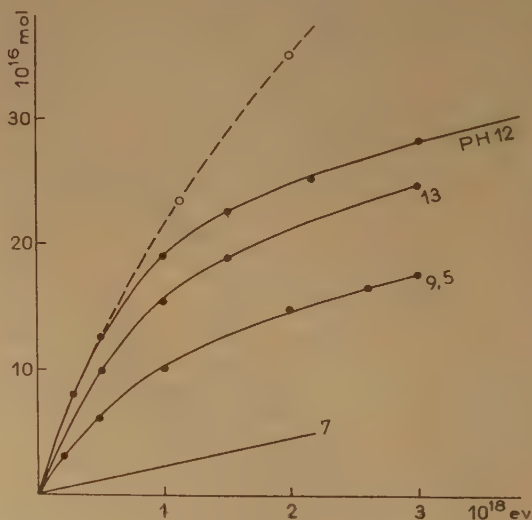


Fig. 3. — Rôle de l'oxygène à pH 12, 13, 9,5 et 7.
---○--- Barbotage d'oxygène.
——●—— Solutions normalement aérées.

initialement, à environ 5 lorsqu'un tiers de l'hydrazine est oxydé et devient égal, puis inférieur à 2,2

dans la deuxième moitié de l'oxydation. Cette évolution des valeurs de rendement n'a pas lieu aussi rapidement lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution (voir figure 3).

4. Action des rayons alpha sur les solutions d'hydrazine en l'absence d'air.

A. — *Solutions acides.*

Nous avons utilisé les rayons alpha du polonium dissous dans les solutions acides d'hydrazine (H_2SO_4 0,1 N). Le polonium a été préparé par dépôt anodique sur or et sa pureté a été vérifiée par le test consistant à mesurer l'hydrogène et l'eau oxygénée formées dans une solution d'acide sulfurique 0,8 N sans hydrazine [10]. La radioactivité alpha du polonium

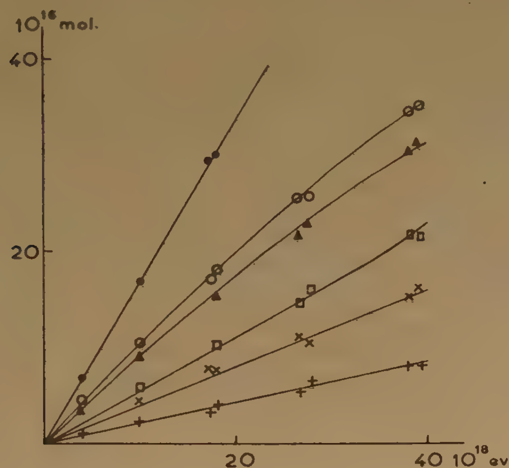


Fig. 4. *a*). — Action des rayons alpha sur les solutions acides. Concentration 2.10^{-3} M.

Symboles:
- ○ — N_2H_4
- ● H_2
- ▲ NH_3
- □ N_2
- × H_2O_2
- + O_2

mesurée dans une chambre d'ionisation permet de connaitre avec précision la dose de rayonnement absorbée par la solution dans laquelle il est dissous.

La plupart des résultats ont été obtenus avec une concentration en polonium correspondant à 0,7 millicuries par cm³, c'est-à-dire à un débit de 9.10^{16} eV par cm³ et par minute.

Comme les rayons γ, les rayons α décomposent l'hydrazine en azote et ammoniaque. Mais cette décomposition est accompagnée ici de production d'eau oxygénée. Pour une concentration initiale de 2.10^{-3} M, les rendements initiaux sont les suivants :

$$\left\{\begin{array}{l} G_{-N_2H_4} = 1{,}0 \\ G_{N_2} = 0{,}55 \\ G_{NH_3} = 0{,}9 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} G_{H_2O_2} = 0{,}4 \\ G_{H_2} = 1{,}65 \\ G_{O_2} = 0{,}2 \end{array}\right.$$

Ils baissent légèrement en fin d'irradiation (fig. 4). On peut voir d'après ces valeurs que l'eau oxygénée produite par les rayons α affecte peu la décomposition, puisque G_{NH_3} est presqu'égal à $G_{(-N_2H_4)}$. Si par contre on ajoute de l'eau oxygénée à la solution à irradier ou si la dose absorbée est plus élevée, le rendement en ammoniaque diminue tandis que celui d'azote augmente. Pour une solution de H_2O_2 10^{-3} M et d'hydrazine 2.10^{-3} M, $G_{NH_3} = 0{,}5$ et $G_{N_2} = 0{,}7$. Le phénomène est donc analogue à celui observé avec les rayons gamma, mais il est beaucoup moins net.

Lorsqu'on abaisse la concentration en hydrazine, le rendement de décomposition décroît tandis que celui de production de H_2O_2 augmente. C'est ainsi

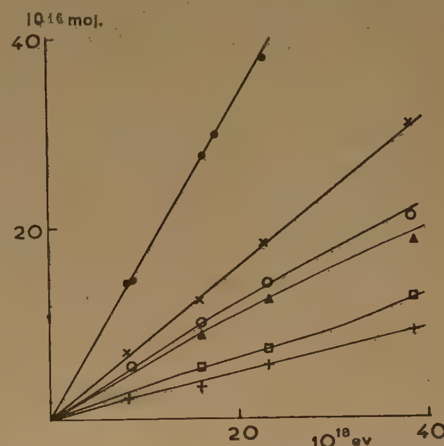


Fig. 4. *b*) — Action des rayons alpha sur les solutions acides Concentration 2.10 M^{-4}.

que pour 2.10^{-4} M les résultats sont les suivants :

$$\left\{\begin{array}{l} G_{(-N_2H_4)} = 0{,}6 \\ G_{N_2} = 0{,}35 \\ G_{NH_3} = 0{,}55 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} G_{H_2O_2} = 0{,}80 \\ G_{H_2} = 1{,}65 \\ G_{O_2} = 0{,}2 \end{array}\right.$$

Seul le rendement en hydrogène reste remarquablement constant.

B. — *Solutions neutres;* pH 8.

Malgré le comportement colloïdal bien connu du polonium dans les solutions faiblement alcalines, nous avons vérifié par prélèvement d'un certain nombre de gouttes et mesure de leur activité

α, que la répartition du radioélément dans ce milieu est suffisamment homogène du point de vue de la distribution du rayonnement. Nous avons d'ailleurs obtenu à pH 8, avec le radon dissous, des résultats identiques à ceux qui ont été observés pour le polonium.

On sait que l'eau oxygénée, à ce pH, transforme quantitativement l'hydrazine en azote selon la réaction stoechiométrique :



$$N_2H_4 + 2H_2O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O$$

Il était donc intéressant d'irradier l'hydrazine dans ces conditions afin de savoir si les radicaux hydroxyles se combinent d'abord en H_2O_2 qui produirait ensuite de l'azote ou si au moins une partie agit directement sur le soluté en donnant $N_2 + 2NH_3$.

En fait, les résultats dépendent de la concentration de l'hydrazine, et tant que celle-ci reste supérieure à 10^{-4} M, on trouve encore de l'ammoniaque parmi les produits radiolytiques.

A 10^{-4} M les rendements initiaux sont les suivants :

$$\left\{\begin{array}{l} G_{-N_2H_4} = 0,6 \\ G_{N_2} = 0,55 \\ G_{NH_3} = 0,1 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} G_{H_2} = 1,6 \\ G_{O_2} = 0,25 \end{array}\right.$$

En admettant que tout l'hydrogène provient de la décomposition du solvant, on constate une équivalence satisfaisante entre le rendement de production de ce gaz et celui des dérivés oxygénés. En effet, 0,2 radicaux OH donnent 0,1 NH_3 + 0,05 N_2, 1 H_2O_2 (formée à partir de 2OH) oxyde 0,5 N_2H_4 en 0,5 N_2 et enfin 1,0 OH conduit à 0,25 O_2.

Au total 2 + 0,2 + 1 = 3,2 radicaux OH, équivalents à 1,6 H_2.

Pour une solution de concentration 2.10^{-3} M on obtient :

$$\left\{\begin{array}{l} G_{-N_2H_4} = 1,0 \\ G_{N_2} = 0,7 \\ G_{NH_3} = 0,6 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} G_{H_2} = 1,7 \\ G_{O_2} = 0,2 \end{array}\right.$$

1,2 radicaux OH sont nécessaires pour décomposer 0,6 N_2H_4 en 0,6 NH_3 et 0,3 N_2, 0,8 H_2O_2 provenant de 1,6 OH oxydant 0,4 N_2H_4 en 0,4 N_2, et enfin 0,2 O_2 provenant de 0,8 OH ou de 0,4 H_2O_2. Au total on trouve 3,6 OH contre 1,7 H_2 ce qui semble encore satisfaisant.

On voit que, selon la concentration en hydrazine, les radicaux OH agissent directement ou seulement après s'être combinés en H_2O_2. Ces résultats montrent assez clairement que, comme nous l'avons déjà affirmé à d'autres occasions [11], la réaction de production d'eau oxygénée n'a pas lieu avec un rendement constant, mais dépend des réactions de compétition pour les radicaux OH.

5. Décomposition de l'hydrazine avec le palladium saturé d'hydrogène.

Pour mieux comprendre les effets du rayonnement sur les solutions d'hydrazine, nous avons fait quelques expériences en utilisant une autre source présumée de radicaux libres. On sait qu'au cours de l'électrolyse, une cathode en palladium se charge d'hydrogène qui s'y fixerait sous forme atomique ou tout au moins chimiquement très active. Cet hydrogène traverse la cathode et peut être libéré au dehors du bac électrolytique lorsqu'on utilise un dispositif convenable. Dans nos expériences un récipient est séparé en deux compartiments par une feuille de palladium de 2/100 de mm; l'un contient une solution normale d'acide sulfurique et fonctionne comme cellule électrolytique, dans laquelle on fait passer un courant de quelques dizaines de mA par cm^2. Dans l'autre compartiment, on place une solution d'hydrazine. Dans ces conditions, une solution de 10 cm^3 de sulfate ferrique 10^{-3} M est réduite en 1 h, une solution d'acrylonitrile est lentement polymérisée, etc.

La solution d'hydrazine préalablement privée d'oxygène par barbotage avec de l'azote purifié est décomposée avec un rendement environ 10 fois plus faible que la réduction des ions ferriques. Il se forme une molécule d'ammoniaque par molécule d'hydrazine décomposée.

Au contraire, en faisant barboter de l'oxygène, l'hydrazine est décomposée avec un rendement du même ordre que précédemment, mais sans formation d'ammoniaque. On peut donc penser que les atomes H produits à la surface du palladium agissent qualitativement de la même façon que dans les réactions radiochimiques.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

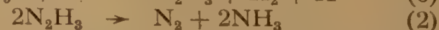
a) Nous rappellerons brièvement l'interprétation de DEWHURST et BURTON [5] dont nous acceptons les idées essentielles mais qui nécessitent toutefois d'être complétées et modifiées sur certains points à la lumière de nos propres expériences en présence d'air. Nous admettons avec ces auteurs, que le radical OH et l'atome H agissent tous les deux sur l'hydrazine en donnant le radical libre N_2H_3; l'hydrazine se comporte ainsi comme monodonateur d'électron. N_2H_3 se dismute ensuite en N_2 et NH_3.



$$N_2H_5^+ + OH \rightarrow N_2H_3 + H_2O + H^+ \quad (5)$$



$$N_2H_5^+ + H \rightarrow N_2H_3 + H_2 + H^+ \quad (6)$$



$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3 \quad (2)$$

En prenant 78 kcal pour l'énergie de la liaison

$H_2N - NH + H$[12], la réaction (5) correspond à une diminution d'énergie libre de 120 — 78 = 42 kcal et la réaction (6) 104 — 78 = 26 kcal [13]. Elles sont donc toutes les deux thermodynamiquement possibles. Les expériences faites avec le palladium montrent également que la réaction (6) a bien lieu.

b) Lorsqu'on ajoute H_2O_2 en faibles concentrations, celle-ci est détruite, comme d'ailleurs celle qui peut être produite par le rayonnement, par les réactions habituelles du type :



$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \qquad (7)$$

Comme OH et H conduisent au même radical N_2H_3, les résultats de radiolyse de l'hydrazine ne sont pas modifiés.

Par contre, lorsque la concentration de l'eau oxygénée devient suffisante, la dismutation (2) est en compétition avec la réaction (8) suivante qui détruit N_2H_3 sans produire d'ammoniaque :



$$N_2H_3 + H_2O_2 \rightarrow N_2H_2 + OH + H_2O \qquad (8)$$



$$N_2H_2 + OH \rightarrow N_2H + H_2O \qquad (9)$$



$$N_2H + OH \rightarrow N_2 + H_2O \qquad (10)$$

Nous préférons au schéma de DEWHURST et BURTON selon lequel :



$$2N_2H_3 \rightarrow N_4H_6$$



$$N_4H_6 + H_2O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + N_2H_4$$

les réactions (8), (9) et (10) qui seront justifiées plus loin lorsqu'on discutera les résultats obtenus en solution alcaline en présence d'air.

c) En solution alcaline désaérée, DEWHURST et BURTON attribuent la baisse de rendement qu'ils observent à partir du pH 8 à la dissociation



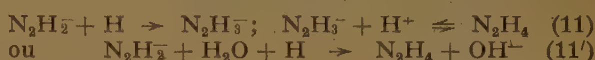
$$OH \rightleftharpoons O^- + H^+.$$

Sans rejeter la possibilité de cet équilibre, nous pensons que l'influence de la concentration dans le domaine de pH compris entre 9 et 13 apporte des renseignements dont il faut tenir compte pour l'explication de la baisse. De même, nos expériences en présence d'air et l'étude des phénomènes d'autooxydation à ces pH nous ont amené à proposer, comme base de l'interprétation, la dissociation du radical HO_2 et celle d'un radical azoté intermédiaire produit à partir de N_2H_4, N_2H_3, N_2H_2 ou N_2H. Il est en effet certain que le caractère acide devient de plus en plus prononcé, lorsque le rapport N/H augmente, c'est-à-dire lorsqu'on passe par les intermédiaires indiqués, de NH_3 à l'acide azothydrique, HN_3. Déjà pour l'hydrazine elle-même, la dissociation acide n'est pas négligeable, puisque la constante K de $N_2H_5^+ \rightleftharpoons N_2H_4 + H^+$ est évaluée [14] à $5{,}75.10^{-9}$, alors que la constante de dissociation basique est de $0{,}785.10^{-6}$. La valeur de K donnée par YOST et RUSSEL [15] pour $HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$ est de $1{,}8.10^{-5}$.

La même allure se retrouve d'ailleurs pour les composés oxygénés : H_2O est neutre, H_2O_2 est légèrement acide [13] ($p_K = 11$), et HO_2 franchement acide (p_K entre 2 et 3) [13]; et pour les composés carbone-hydrogène : C_2H_6 est apolaire, tandis que C_2H_2 présente un caractère acide.

Si l'on admet donc que le radical N_2H_3 est partiellement dissocié à pH 11 en $N_2H_2^-$ et H^+, la dismutation tend à diminuer du fait de la répulsion électrostatique entre les deux radicaux-ions $N_2H_2^-$ du même signe.

Ces radicaux entrent alors en compétition avec N_2H_4 pour les atomes H et on a la réaction inverse (11)



$$N_2H_2^- + H \rightarrow N_2H_3^-; \quad N_2H_3^- + H^+ \rightleftharpoons N_2H_4 \qquad (11)$$



$$\text{ou} \qquad N_2H_2^- + H_2O + H \rightarrow N_2H_4 + OH^- \qquad (11')$$

Nous avons négligé jusqu'ici cette réaction ($N_2H_3 + H$) en milieu acide, mais en réalité elle y intervient aussi et explique la baisse de rendement observée aux cours des irradiations (voir courbes de la figure 1), lorsque la concentration en hydrazine diminue, et la baisse de rendement *initial* signalée par DEWHURST et BURTON lorsqu'on irradie des solutions de moins en moins concentrées. Ce facteur de concentration joue même davantage en solution acide ou neutre qu'en solution alcaline par le fait que dans ce dernier cas la réaction de dismutation est déjà défavorisée en elle-même (répulsion électrostatique) comme nous venons de l'indiquer. Pour des concentrations initiales inférieures à 5.10^{-4} M, l'importance de la réaction inverse croît au point que l'effet de pH devient pratiquement négligeable (voir fig. 2 *b*).

Il est clair que le radical OH ne donne pas des réactions inverses, mais en agissant sur les radicaux azotés il conduirait à la dégradation ultérieure jusqu'à l'azote. L'expérience montre que ces réactions secondaires sont toutefois négligeables dans les solutions désaérées.

d) *Effets de l'oxygène.*

Il est généralement admis qu'en solution aqueuse aérée, les atomes H agissent de préférence avec l'oxygène pour former le radical libre HO_2. Or nous avons vu que le rendement de décomposition de l'hydrazine en solution acide ou neutre est le même, que l'oxygène soit présent ou absent. On doit donc admettre que ce radical a le même effet que l'atome H, et écrire au lieu de la réaction (6) pour les solutions aérées :

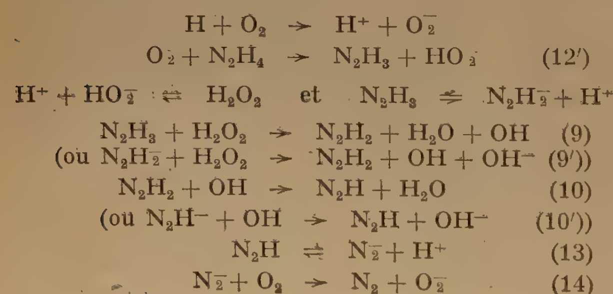


$$N_2H_4 + HO_2 \rightarrow N_2H_3 + H_2O_2 \qquad (12)$$

réaction suivie de (8), (9), (10), déjà admises pour les solutions additionnées d'eau oxygénée. Il en résulte que l'eau oxygénée produite en (12) est consommée en (8). Comme on mesure, de plus, des quantités de H_2O_2 correspondant à $G = 0{,}7$, celle-ci a son origine dans les combinaisons $OH + OH$, dont le produit n'a pas été détruit par les atomes H utilisés dans la réaction (12). D'autre part, l'hydrogène libre que nous avons mesuré ($G = 0{,}45$) correspond à ce que l'on a pris l'habitude d'appeler « rendement moléculaire ».

Remarquons que le fait qu'en solution neutre le radical HO_2, acide faible, est dissocié en $O_2^- + H^+$ ne change pratiquement rien à la suite des réactions proposées.

En solution alcaline, le rendement initial en présence d'oxygène esr très élevé ($G \sim 20$) — correspondant à 20 paires de radicaux — et dépasse largement les limites habituellement admises pour le nombre de radicaux libres produits par 100 éV dans l'eau. Il est donc nécessaire d'envisager un mécanisme de réaction en chaîne. Pour établir la nature de celle-ci nous pensons qu'on doit, d'une part, se rappeler le caractère acide des radicaux azotés, que nous avons déjà invoqué pour les solutions désaérées, et rechercher, d'autre part, parmi ceux-ci un radical qui serait un donneur d'électron pour la molécule O_2 en la transformant en l'anion O_2^- du radical HO_2. Ces considérations nous amènent à proposer la chaîne suivante :



$$H + O_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$$
$$O_2^- + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + HO_2^- \qquad (12')$$
$$H^+ + HO_2^- \rightleftharpoons H_2O_2 \quad \text{et} \quad N_2H_3 \rightleftharpoons N_2H_2^- + H^+$$
$$N_2H_3 + H_2O_2 \rightarrow N_2H_2 + H_2O + OH \qquad (9)$$
$$(\text{ou } N_2H_2^- + H_2O_2 \rightarrow N_2H_2 + OH + OH^- \quad (9'))$$
$$N_2H_2 + OH \rightarrow N_2H + H_2O \qquad (10)$$
$$(\text{ou } N_2H^- + OH \rightarrow N_2H + OH^- \quad (10'))$$
$$N_2H \rightleftharpoons N_2^- + H^+ \qquad (13)$$
$$N_2^- + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^- \qquad (14)$$

Le transfert de charge indiqué par la réaction (14) nous semble justifié, étant donné que l'affinité électronique de N_2 est certainement plus petite que celle de O_2, mais il se pourrait que ce transfert se produise à un stade précédent, par exemple :



$$N_2H^- + O_2 \rightarrow N_2H + O_2^- \qquad (15)$$
$$N_2H + OH \rightarrow N_2 + H_2O$$

La substitution de ces réactions à (10′) et (14) ne change rien au résultat final.

A pH 13 et au delà, on doit prendre en considération la dissociation $H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$. La vitesse de la réaction (9′) devrait alors diminuer par suite de la répulsion électrostatique entre $N_2H_2^-$ et HO_2^- ce qui explique la baisse du rendement observé à ces pH.

Enfin aux très faibles concentrations d'hydrazine, la chaîne est pratiquement supprimée par suite de la prépondérance de réactions de terminaison du type



$$O_2^- + OH \rightarrow O_2 + OH^- \qquad (16)$$

Le mécanisme proposé permet d'expliquer aussi les caractères principaux de l'autooxydation de l'hydrazine qui se produit seulement en solution alcaline avec une vitesse maximum pour les solutions NaOH 0,02 M environ [16,17]. La présence d'un catalyseur est évidemment dans ce cas nécessaire pour initier la chaîne. Les ions cuivreux peuvent jouer ce rôle grâce au transfert de charge :



$$Cu^+ + O_2 \rightarrow Cu^{++} + O_2^- \qquad (17)$$

On expliquerait ainsi de la même façon que précédemment le maximum d'autooxydation observé à pH 12. De même dans certaines conditions, on a observé la formation d'eau oxygénée [16] qui serait alors due à la rupture de la chaîne au niveau de la réaction (12), par exemple, lorsque le radical N_2H_3 agit avec O_2^- :



$$N_2H_3 + O_2^- \rightarrow N_2 + H_2O + OH^- \qquad (18)$$

au lieu de conduire aux réactions (9) et suivantes.

E. ABEL a développé récemment dans un grand nombre de publications [18] une théorie sur les phénomènes d'autooxydation, qui a des points communs avec nos considérations. Elle en diffère cependant profondément par le fait que le transfert



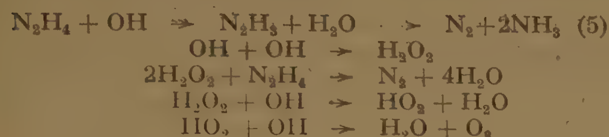
$$O_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + OH$$

y joue un rôle essentiel, réaction qui paraît énergétiquement très improbable, alors que nous admettons la réaction inverse (16), à laquelle est associée une diminution d'énergie libre de 61 k.cal [13], comme terminaison de chaîne.

Pour l'autooxydation de l'hydrazine, ABEL admet [19] l'intervention du radical NH_2. L'oxydation de celui-ci doit conduire, d'après cet auteur, à la formation non seulement de N_2 et NH_3, mais encore de N_2O, HNO_2, HNO_3 et d'autres produits oxygénés. Or aucun de ces composés ne se forme, ni dans l'oxydation radiochimique ni dans l'autooxydation de l'hydrazine, tandis que, comme nous le verrons, ils sont les produits principaux de l'oxydation radiochimique de l'hydroxylamine. Il semble donc que le radical NH_2 intervient effectivement dans ce dernier cas, mais non dans celui de l'hydrazine.

e) Action des rayons alpha sur des solutions exemptes d'oxygène.

Lorsqu'on examine les effets produits par les rayons alpha, on s'aperçoit qu'on ne peut les attribuer simplement à l'eau oxygénée qui aurait été produite dans une réaction primaire. En effet, en milieu neutre, où H_2O_2 décompose N_2H_4 avec formation d'azote seulement, les rayons alpha produisent à la fois de l'ammoniaque et de l'azote et les proportions de NH_3 sont d'autant plus grandes que la concentration en N_2H_4 est plus élevée. Par conséquent, une partie des radicaux OH agit d'abord sur l'hydrazine, sans se combiner en H_2O_2, et on doit alors envisager la compétition entre les processus suivants :



$$N_2H_4 + OH \rightarrow N_2H_3 + H_2O \rightarrow N_2 + 2NH_3 \quad (5)$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$
$$2H_2O_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H_2O$$
$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$$
$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$$

Les dernières réactions expliquent la production d'oxygène libre que l'on ne détecte pas avec les rayons gamma. L'addition d'eau oxygénée aux solutions acides, tout en modifiant les proportions d'ammoniaque et d'azote, affecte moins le phénomène qu'avec les rayons gamma, puisque de l'eau oxygénée est déjà produite ici par le rayonnement en concentration localement élevée le long des trajectoires.

En solution neutre, comme en solution acide, on remarquera une fois de plus le rendement constant en hydrogène, $G = 1{,}65$, qui n'est affecté ni par les variations de concentration en hydrazine ni par l'addition d'eau oxygénée. Ce résultat montre également ([11]), combien il est difficile d'accepter l'équivalence postulée par ALLEN ([20]) pour les rendements « moléculaires » de H_2 et H_2O_2 (réaction F), et à fortiori un excès du second composé relativement au premier (réaction E). En effet, comme, sous l'action de l'eau oxygénée, l'hydrazine donne de l'azote seul, tandis que les radicaux OH produisent $2\ NH_3 + N_2$, le rendement $G_{NH_3} = 0{,}6$ que nous avons mesuré montre que, même sans tenir compte de la formation d'oxygène, le rendement en eau oxygénée dit « moléculaire » ne peut dépasser $1{,}65 - 0{,}6 = 1{,}05$, valeur très inférieure, au rendement constant mesuré pour l'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. F. ANDRIETH et B. A. OGG. — *The chemistry of hydrazine*, J. Wiley ed., New-York, 1951.
W. C. E. HIGGINSON, D. SUTTON et P. WRIGHT. — *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1380.

(2) P. ROLLAND. — Deuxième Congrès national des Sciences, Bruxelles, 1935, p. 684.

(3) VAN TIGGELEN. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1938, **47**, 577-596.

(4) C. C. MC DONALD, A. KAHN et H. E. GUNNING. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 532.

(5) H. A. DEWHURST et M. BURTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **77**, 5781.

(6) M. PESEZ et A. PETIT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **5**, 114.

(7) B. LUBOCHINSKY et J. P. ZALTA. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36**, 1363.

(8) J. LABEYRIE et C. GIMENEZ. — *J. Phys.*, 1951, **12**, A. 64.
M. LEFORT. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 164.

(9) M. LEFORT. — Actions chimiques et biologiques des radiations, Séries M. HAÏSSINSKY, I. Ed. Masson, 1955.

(10) M. C. ANTA et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 29.

(11) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 351.
M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 513.

(12) G. W. KING. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 378.

(13) Valeurs de H — H et H — OH et autres données thermodynamiques d'après M. G. EVANS, N. S. HUSH et N. URI. — *Quaterly review*, 1952, **6**, 186.

(14) G. C. WARE, J. SPULNIK et E. C. GILBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1605.

(15) D. M. YOST et H. RUSSELL. — *Systematic inorganic chemistry.*, Prentice Hall, New-York, 1946.

(16) E. C. GILBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2744.

(17) E. A. BROWN. — *Thèse*. University of Illinois, 1947.

(18) E. ABEL. — *Oesterr. Chem. Z.*, 1951, **52**, 195. — *Monatsh. Chem.*, 1951, **82**, 547, etc.

(19) E. ABEL. — *Monatsh. Chem.*, 1953, **84**, 527.

(20) A. O. ALLEN. — *Radiation Research.*, 1954, **1**, (1), 85.

N° 69. — OXYDATION PHOTOCHIMIQUE D'IONS FERREUX EN SOLUTION AQUEUSE. ÉTUDE DE LA RÉACTION INVERSE. RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE ATOMIQUE.

par MARC LEFORT et PIERRE DOUZOU

[*Laboratoire Curie. Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.3.56.)

SOMMAIRE

On a mesuré les rendements initiaux, à différents pH, de l'oxydation photochimique des ions ferreux par la radiation de 2 537 Å. On n'observe aucun effet de pH, pour des valeurs comprises entre 0 et 2, et il semble qu'on doive écarter l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène atomique au lieu de réduire les ions ferriques en milieu acide, se transformerait en H_2^+, capable d'oxyder d'autres ions ferreux. Les expériences effectuées sur un mélange de sulfate ferreux et d'acrylonitrile montrent de plus que la capture des atomes H par le monomère supprime la réaction inverse de réduction, et le dégagement d'hydrogène moléculaire. La réaction de réduction photochimique des ions ferreux



$$(Fe^{+++}\ OH^- + h\nu \rightarrow Fe^{++} + OH)$$

a été observée en présence de monomère. On est conduit à un équilibre entre l'oxydation et la réduction. Pour un rapport donné des concentrations en ions ferreux et ferriques il n'y a ni oxydation, ni réduction du fer mais seulement la polymérisation du monomère. On discute l'apport de ces résultats au mécanisme de l'oxydation radiochimique des ions ferreux.

Introduction.

L'étude de l'oxydation photochimique des ions ferreux que nous avons entreprise était surtout motivée par des préoccupations relevant de la chimie des radiations qui vont être brièvement exposées.

On sait qu'en l'absence d'air et en solution diluée H_2SO_4 0,1 N, le sulfate ferreux est oxydé en sulfate ferrique avec un rendement radiochimique de l'ordre de $G = 7{,}5$ [1]. Ce rendement reste presque constant jusqu'à disparition complète des ions de valence II, bien que des résultats récents indiquent [2] une diminution pouvant atteindre 7 % en fin d'irradiation. Un tel rendement conduit à admettre qu'après la formation de radicaux libres dans l'eau irradiée, ceux-ci oxydent les ions ferreux sans que la réaction inverse de réduction des ions ferriques ait lieu. On avait d'abord pensé que l'oxydation étant imputable aux radicaux OH issus des molécules d'eau ionisées, tout l'hydrogène également formé était produit à l'état moléculaire, ce qui lui enlevait toute action réductrice [3].

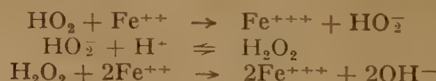
Mais on ne peut plus guère envisager une telle hypothèse depuis que des expériences ont montré qu'en additionnant le sulfate ferreux d'un autre corps excellent accepteur d'atomes H, on réduit énormément le rendement de l'hydrogène équivalent à l'oxydation des ions ferreux en l'absence d'accepteur [4].

L'hypothèse envisagée par WEISS [5] est celle de la formation de l'ion radical H_2^+ en milieu acide, lequel serait alors un oxydant ajoutant ses effets à ceux des radicaux OH.



$$H_2^+ + Fe^{++} \rightarrow H_2 + Fe^{+++} \qquad (1)$$

Par cette hypothèse on explique également le fait que le rendement soit seulement environ deux fois plus grand en présence d'air qu'en absence, puisque l'ion H_2^+ disparaît alors au profit du radical HO_2, capable d'oxyder 3 ions ferreux au lieu d'un. La réaction (1) serait remplacée complètement par :



$$\begin{aligned} HO_2 + Fe^{++} &\rightarrow Fe^{+++} + HO_2^- \\ HO_2^- + H^+ &\rightleftharpoons H_2O_2 \\ H_2O_2 + 2Fe^{++} &\rightarrow 2Fe^{+++} + 2OH^- \end{aligned}$$

Cette hypothèse selon laquelle les atomes H seraient finalement des oxydants en milieu acide peut paraître assez inattendue. Elle n'est d'ailleurs pas entièrement satisfaisante même pour expliquer tous les effets de rayonnement observés, comme cela a déjà été signalé par plusieurs auteurs [6].

On ne comprend pas en particulier pourquoi elle ne s'appliquerait pas à l'oxydation radiochimique de l'iodure, du ferrocyanure. Or l'expérience montre que le rendement d'oxydation de ces deux corps est beaucoup plus faible que celui des ions Fe^{++}.

L'expérience idéale qui permettrait de résoudre la question serait de produire, dans une solution acide de sulfate ferreux, des atomes H sans autres radicaux libres et de constater si celui-ci est ou non

oxydé. On admet généralement que non seulement le sulfate ferreux n'est pas oxydé mais encore que le sulfate ferrique est réduit même en milieu acide lorsqu'il est soumis en solution à une source présumée d'atomes d'hydrogène (hydrogène naissant, réduction cathodique...). Cependant les conditions de cette réduction ne sont pas toujours très claires. C'est pourquoi nous avons essayé de produire des atomes d'hydrogène par voie photochimique.

On sait que la lumière de longueur d'onde inférieure à 3 000 Å peut oxyder des solutions aqueuses d'ions ferreux. Le spectre d'absorption a été établi par un grand nombre d'auteurs. L'oxydation consiste en un transfert d'électron entre l'ion ferreux et une molécule d'eau de l'environnement, suivie de la dissociation de la molécule d'eau (7). L'absorption de l'énergie lumineuse conduit à l'état intermédiaire $Fe^{+++}(H_2O)^-$. Il peut y avoir retour à l'état initial $Fe^{++}(H_2O)$ ou passage à l'état $FeOH^{++} + H$ qui se trouve à 37 kil/cal. en dessous de l'état intermédiaire (8).

On peut écrire pour l'oxydation :



$$\begin{aligned} Fe^{++}(H_2O) &\xrightarrow{h\nu} Fe^{+++}(H_2O^-) \\ Fe^{+++}(H_2O^-) &\rightarrow Fe^{++}(H_2O) \\ Fe^{+++}(H_2O^-) &\rightarrow FeOH^{++} + H \end{aligned}$$

En illuminant avec la raie 2 537 Å de l'arc de mercure, on obtient donc des ions ferriques et de l'hydrogène atomique. Mais deux réactions inverses de type différent peuvent intervenir :

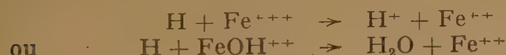
a) La réaction photochimique



$$Fe^{+++}OH^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{++} + OH,$$

puisque les ions ferriques absorbent aussi la raie 2 537 Å avec un coefficient environ 80 fois plus fort que celui des ions ferreux.

b) On admettait jusqu'ici une réaction chimique inverse :



$$\begin{aligned} H + Fe^{+++} &\rightarrow H^+ + Fe^{++} \\ \text{ou} \quad H + FeOH^{++} &\rightarrow H_2O + Fe^{++} \end{aligned}$$

Selon l'hypothèse de WEISS, en milieu suffisamment acide ces réactions devraient être entièrement négligées par la suite de



$$\begin{aligned} H + H^+ &\rightarrow H_2^+ \\ H_2^+ + Fe^{++} &\rightarrow H_2 + Fe^{+++} \end{aligned}$$

Les résultats d'expériences photochimiques de RIGG et WEISS (9) conduisent effectivement ces auteurs à admettre que le rendement d'oxydation photochimique des ions ferreux est doublé par suite de ces réactions lorsque la concentration en H_2SO_4 est voisine de la normalité. On observerait une diminution de la photooxydation lorsque le pH passe de 0 à 2, puisque la formation de H_2^+ doit diminuer avec la concentration des ions H^+.

Nous avons repris ces expériences avec une intallation photochimique dans laquelle nous nous sommes efforcés d'isoler la raie 2 537. Il est en effet important d'arrêter le plus parfaitement possible la raie de 3 130 Å qui est absorbée environ 1 000 fois plus par les ions ferriques que par les ions ferreux, ce qui favoriserait énormément la réaction photochimique inverse (voir fig. 1).

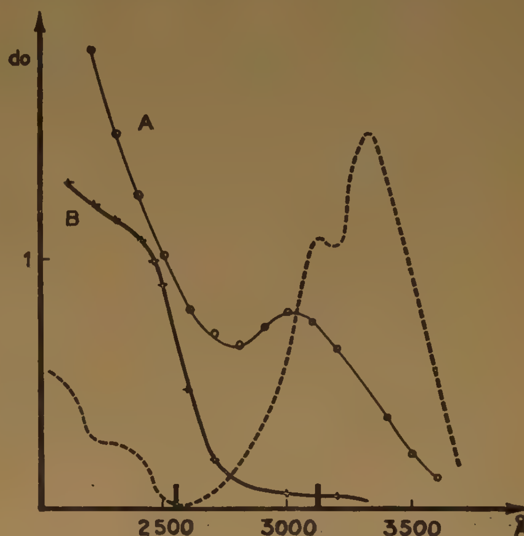


Fig. 1. — Spectres d'absorption.
---- 1.4-diphényl 1,3-butadiène
o—o— Sulfate ferrique
+ — + — Sulfate ferreux.

Dispositif expérimental.

Les ions ferreux sont problablement complexés en solution suffisamment concentrée en ions SO_4^{--}. Nous avons cependant illuminé du sulfate ferreux en solution H_2SO_4 0,1 N pour nous trouver dans les mêmes conditions qu'au cours des irradiations aux rayons gamma.

La source de lumière est une lampe spirale cylindrique haute tension de puissance lumineuse de 10 watts par mètre de spirale, fonctionnant à un débit de 100 mA. La répartition spectrale mesurée à la cellule photoélectrique est alors la suivante :

65 % à 2 537 Å
25 % à 3 130 Å
5 % à 3 650 Å.

Le récipient en quartz contenant la solution à illuminer est placé à l'intérieur de cette spirale installée verticalement et plongé dans une solution de 1,4 diphényl-1,3 butadiène. On a vérifié qu'avec

2 cm d'épaisseur de solution tout autour du récipient, celui-ci ne recevait plus que 0,2 % de l'intensité de la raie 3 130 Å. La transmission de 2 537 A est au contraire excellente.

La spirale, la cuve d'irradiation et son enceinte filtrante au diphényl butadiène sont plongés dans un thermostat à 25° C.

La méthode de dégazage des solutions de sulfate ferreux est la suivante. Pour opérer avec des solutions contenant le moins possible d'ions ferriques initialement, on commence par faire barboter de l'hydrogène dans une solution d'acide sulfurique et on ajoute le poids de sulfate ferreux cristallisé nécessaire pour obtenir une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M. La solution ainsi préparée est dégazée sous vide après congélation dans l'appareil de la figure 2.

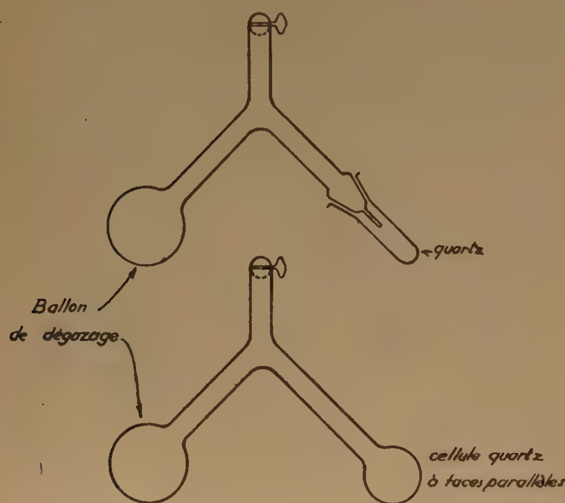


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

Après plusieurs opérations successives une partie du liquide est versée sous vide dans le récipient de quartz où l'irradiation sera effectuée. Une autre partie est conservée comme témoin dans le ballon de dégazage.

Cette méthode est surtout nécessaire pour la préparation de solutions désaérées de mélanges de sulfate ferreux et d'acrylonitrile parfois utilisés. Lorsqu'on dissout à l'air et sans précaution le sulfate ferreux dans les solutions d'acrylonitrile, il y a une autooxydation du sulfate assez importante qui interdit d'obtenir des solutions contenant moins de 10^{-4} M en ions ferriques.

Dans plusieurs expériences on a déterminé les quantités d'hydrogène formées avec un appareil couramment utilisé dans notre laboratoire permettant d'analyser quelques mm³ de gaz.

Le sulfate ferrique est dosé par spectrophotométrie à 304 mμ dans des cuves de quartz contenant une solution de 4 cm d'épaisseur. Le coefficient d'extinction déterminé avec soin est 2 250 à pH 0 et à 25° C. Il diminue lorsque le pH augmente pour devenir égal à 2 190 pour une solution 0,1 $N.H_2SO_4$ et 2 050 à pH 2.

L'acrylonitrile n'absorbe pas dans ce domaine.

Résultats sur les solutions de sulfate ferreux pur.

Le résultat essentiel de nos expériences est que le rendement initial de la photooxydation ne dépend pas du pH entre 0 et 2. Lorsque l'illumination se prolonge, il baisse plus rapidement à pH 2 qu'à pH 0 comme on peut le voir sur les courbes de la figure 3.

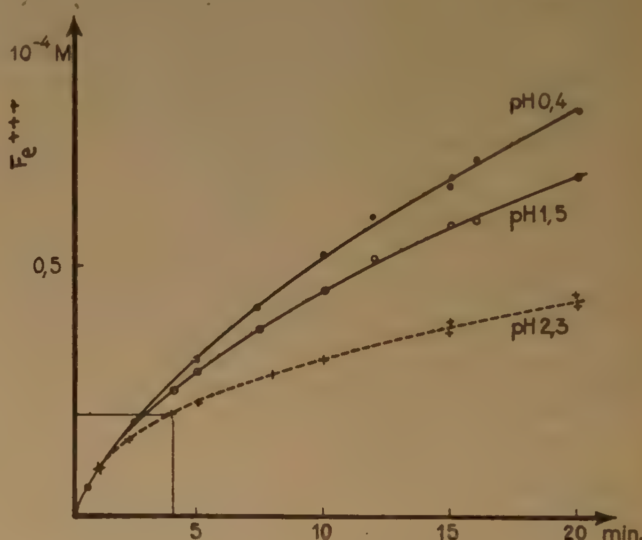


Fig. 3. — Photo-oxydation du sulfate ferreux.

Les expériences dans le domaine des très faibles durées d'illumination ont été refaites de très nombreuses fois, étant donnée la difficulté du dosage pour de très faibles quantités d'ions ferriques et l'importance particulière de ces valeurs pour déterminer le rendement initial (fig. 4). Les mesures d'hydrogène ont confirmé les valeurs obtenues par spectrophotométrie. La concentration en ions ferriques n'a pas d'influence sur ce rendement du moins entre 10^{-5} et $5{,}10^{-4}$ M. Lorsqu'on interrompt quelques instants l'illumination et que l'on dose le sulfate ferrique directement par absorption sans ouvrir la cellule, on peut exposer à nouveau la solution à la spirale de la lumière. Les mesures faites après cette interruption montrent que l'oxydation reprend avec un rendement initial qui est du même ordre de grandeur que celui mesuré à la première illumination de solution fraîche et beaucoup plus

grand que celui qui aurait été observé si on avait continué l'expérience sans interruption (fig. 5).

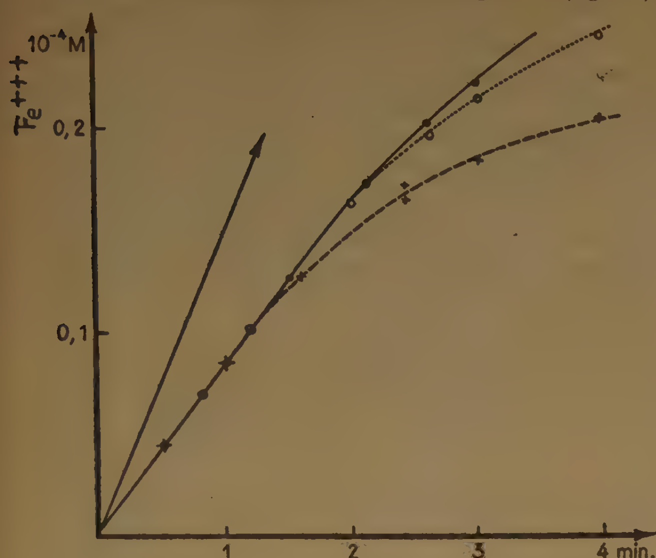


Fig. 4. — Photooxydation du sulfate ferreux. Rendements initiaux.
● pH 0,4
○ pH 1,5
× pH 2,3
➛ rendement en présence d'acrylonitrile.

Tout se passe comme s'il s'accumulait un produit instable, qui réduit la vitesse d'oxydation. L'interruption rétablit les conditions initiales en entraînant sa destruction à l'obscurité. Il semble donc que l'incurvation des courbes est surtout due à une réaction inverse d'autant plus importante que la solution est moins acide.

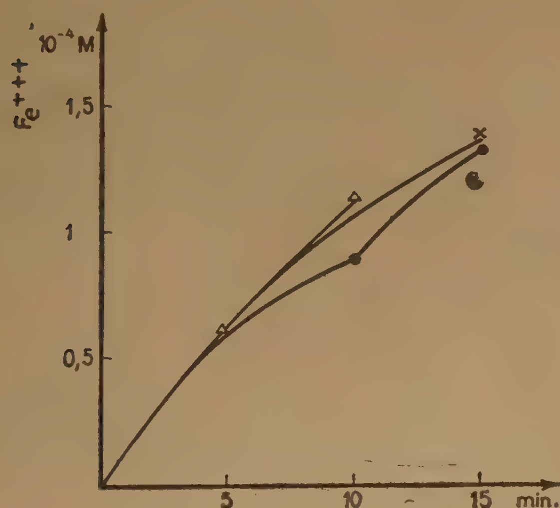


Fig. 5. — Effet des interruptions sur l'oxydation du sulfate ferreux.
● 10 mn + 5 mn
△ 5 mn + 5 mn
× 5 mn + 10 mn.

Si l'on ajoute aux solutions des ions F^-, le rendement initial est inaffecté mais l'incurvation est beaucoup plus faible.

Solutions mixtes de sulfate ferreux et d'acrylonitrile (5.10^{-2}M).

Lorsqu'on ajoute aux solutions de sulfate ferreux de l'acrylonitrile purifié en concentration 5.10^{-2} M, le rendement de l'hydrogène est complètement arrêté, bien que le rendement initial d'oxydation soit supérieur à celui observé en absence de monomère. Ceci est conforme aux résultats de DAINTON et JAMES ([10]). D'après nos analyses de gaz on peut affirmer que le rapport $\frac{H_2}{Fe^{+++}}$ est inférieur à $\frac{1}{50}$. On observe à nouveau de l'hydrogène lorsque la concentration en acrylonitrile est abaissée à 10^{-3} M. La polymérisation d'acrylonitrile initiée par les atomes H semble donc empêcher toute autre réaction de ces atomes. On observe cependant une réaction inverse importante de l'oxydation des ions ferreux comme le montrent les courbes de la figure 6. Mais cette réaction est de nature photochimique. En effet on n'observe plus le phénomène dû aux interruptions décrit précédemment pour les solutions pures, et surtout la limite d'oxydation dépend ici du rapport entre les concentrations des ions ferreux

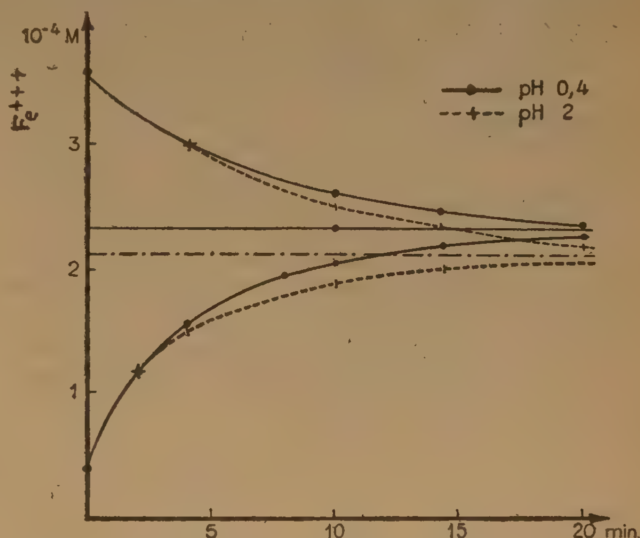


Fig. 6. — Irradiation de sulfate ferreux et ferrique en présence d'acrylonitrile. Equilibre d'oxydo-réduction photochimique. $FeSO_4.5.10^{-2}$ M.

et ferriques. On atteint cette même limite par réduction photochimique des ions ferriques lorsqu'on irradie une solution contenant 5.10^{-2} N en Fe^{++} et 5.10^{-4} en Fe^{+++}. Enfin en partant d'une concentration $2{,}3\,10^{-4}$ N en Fe^{+++} et 5.10^{-2} en Fe^{++}, aucun effet n'est plus observé sur le fer. Oxydation et réduction s'annulent, tandis que la polymérisation se poursuit.

Des résultats analogues sont obtenus pour des concentrations différentes à condition que le rapport $\frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}$ reste le même.

L'équilibre atteint à 2,3 10^{-4} N en solution acide de pH 0,4 est également atteint à pH 2, mais pour une concentration un peu plus faible 2,1 10^{-4} N en ions ferriques. Il y a probablement dans ce cas un effet supplémentaire de réduction des ions ferriques par les chaines de polymère, comme cela a été signalé par DAINTON [11] pour l'acrylamide.

L'explication de ces équilibres réside probablement dans la réaction photochimique inverse



$$Fe^{+++}OH^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{++} + OH$$

Cette réaction est habituellement peu observable en raison de la réoxydation des ions ferreux par le radical OH ou par l'eau oxygénée que deux radicaux peuvent produire par combinaison.

Par contre la présence de monomère arrête cette réoxydation comme l'ont montré EVANS et URI [12]. La réduction photochimique sans influence en l'absence de monomère prend une importance d'autant plus considérable en sa présence que les ions ferriques absorbent beaucoup plus que les ions ferreux.

Même si l'on admet que toute la lumière de 3 130 Å est arrêtée le coefficient d'absorption est 80 fois plus fort à 2 537 Å. D'après différentes évaluations [1, 7, 12] le rendement quantique de l'oxydation serait d'environ 0,05 et celui de la réduction de 0,14. Ces deux facteurs font qu'une concentration 220 fois plus faible en ions ferriques suffit pour contrebalancer l'oxydation des ions ferreux. C'est effectivement le rapport trouvé expérimentalement pour la limite d'oxydation : $\frac{500}{2{,}3}$.

Discussion des résultats.

L'existence et l'action oxydante de H_2^+ semblent ainsi être infirmées par les expériences relatées.

D'abord l'effet du pH auquel H_2^+ devrait être sensible, ne s'observe pas initialement mais seulement sur la réaction inverse. Les courbes obtenues s'expliquent par contre en admettant la réaction inverse



$$Fe^{III} + H \rightarrow Fe^{II} + H^+$$

L'influence du pH peut avoir diverses causes. D'une part les ions ferriques sont partiellement complexés en milieu acide sulfurique relativement concentré. D'autre part la réaction



$$Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^+ \ (\Delta H = -63{,}6 \text{ K.cal})$$

est sans doute entièrement remplacée à pH2 par $FeOH^{++} + H \rightarrow Fe^{++} + H_2O$ plus exoénergétique ($\Delta H = -73{,}3$ K.cal).

Ensuite COLLINSON et coll. [13] admettent que H_2^+ ne se forme pas en présence d'acrylonitrile parce que tous les atomes H sont captés par le monomère. Par conséquent le rendement d'oxydation des ions ferreux devrait être plus faible, et même moitié, en milieu très acide, de celui observé lorsque la solution ne contient pas d'acrylonitrile et lorsque par conséquent tous les H_2^+ pourraient oxyder des ions ferreux supplémentaires. Or nous avons trouvé au contraire un rendement initial supérieur lorsque le monomère est présent, de même d'ailleurs qu'en complexant les ions ferriques avec F^-.

L'introduction du radical-ion H_2^+ nous semble donc peu indiquée pour expliquer les phénomènes photochimiques. Un certain nombre d'auteurs, après URI [14], ont également écarté l'hypothèse de H_2^+, mais pensent que sans passer par cette entité, l'hydrogène atomique peut oxyder les ions ferreux selon la réaction :



$$Fe^{++} + H^+ + H \rightarrow Fe^{+++} + H_2$$

Ce mode de présentation ne paraît pas beaucoup plus satisfaisant que celui de H_2^+, du moins pour l'explication de nos expériences.

En ce qui concerne la chimie des radiations, nous pouvons ici seulement faire les remarques suivantes :

Pour la réaction photochimique



$$Fe^{++}(H_2O) \rightarrow Fe^{+++}(H_2O)^-,$$

le transfert d'électron se fait avec une molécule d'eau voisine de l'ion ferreux. Si la dissociation a finalement lieu, l'atome H reste au voisinage de l'ion ferrique, à l'intérieur de la cage des molécules d'eau environnantes, ce qui favorise une réaction inverse du type $FeOH^{++} + H$.

Au contraire l'électron créé par ionisation d'une molécule d'eau après le passage d'une particule ionisante se trouve à l'extérieur de la cage. L'action de cet électron ou de l'atome H qu'il peut produire, si une molécule d'eau se dissocie après l'avoir capté, peut donc être très différente de celle de l'électron de transfert en photochimie. Il est possible alors

que la liaison H — OH d'une molécule d'eau appartenant à l'environnement d'un ion ferreux, déjà affaiblie par les attractions polaires de l'ion Fe^{++}, soit rompue avec la formation de H_2.



$$Fe^{++} - HO \div H + H \rightarrow FeOH^{++} + H_2$$

Le bilan énergétique global de cette réaction est à peu près nul si l'on néglige les forces polaires. Il suffirait donc que la liason HO — H de 120 K.cal soit diminuée par les ions ferreux pour que la réaction devienne probable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Par exemple : T. Rigg, G. Stein et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 211**, 375.
(2) A. O. Allen et W. Rotschild. — *Radiation Research*, 1955, **3**, 210.
(3) Par exemple : M. Haïssinsky et M. Magat. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 954.
(4) M. Cottin et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 545.
(5) J. Weiss. — *Nature*, 1950, **165**, 728.
(6) M. Lefort. — Actions chimiques et biologiques des radiations série dirigée par M. Haïssinsky, n° 1, Ed. Masson, 1955, p. 139.
(7) R. H. Potteril, O. J. Walker et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **A 156**, 561.
A. Farkas et L. Farkas. — *Trans. Far. Soc.*, 1938, **34**, 113.
(8) E. Rabinovitch. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 112.
(9) T. Rigg et J. Weiss. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1195.
(10) F. S. Dainton et D. James. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 246.
(11) F. S. Dainton. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 567.
(12) M. G. Evans et N. Uri. — *Nature*, 1949, **164**, 404.
(13) E. Collinson, F. S. Dainton et G. S. Mc Naughton. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 556.
(14) N. Uri. — *Chem. Rev.*, 1952, **50** (3), 412.

N° 70. — SUR LA NATURE DE L'ACTIVATION DE L'OXYGÈNE DANS LA RADIOLYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES

par M. HAÏSSINSKY.

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le 28.3.56.*)

SOMMAIRE

Pour expliquer les effets de la présence d'oxygène et du pH sur la formation et la décomposition radiochimiques de l'eau oxygénée, on précise les conditions dans lesquelles la molécule O_2 pourrait « s'activer » en acquérant un électron cédé par un intermédiaire radiolytique *instable*. On indique quelques règles générales qui semblent déterminer les transferts de charge en cinétique radiolytique et dans celle de l'auto-oxydation. Ces considérations sont encore appliquées à l'interprétation des effets de protection et d'inhibition par les halogènes dans la formation de H_2O_2 et de l'oxydation en chaîne de quelques composés minéraux.

Le rôle considérable que joue l'oxygène dans les réactions produites par les radiations ionisantes est bien connu et il est désormais inutile d'insister sur son importance. La théorie radicalaire admet que l'oxygène fixe les atomes H pour former le radical libre HO_2 qui conduit ensuite, selon la composition du milieu, soit à la formation de H_2O_2, soit à des oxydations, soit parfois à des réductions. En prenant en considération le caractère acide de ce radical dont le pK est évalué à 2 ou 3, on peut rendre compte dans certains cas de l'effet de pH. On ne comprend cependant pas encore très bien, pourquoi on observe la formation de H_2O_2 dans les solutions désaérées irradiées en présence d'ions Cl^- et Br^-, tandis que cette formation est réduite ou supprimée aux pH supérieurs à 3 ou 4. On suppose aussi que l'oxygène moléculaire peut se fixer directement sur des radicaux libres organiques avec formation de peroxydes et déclenchement de réactions en chaîne, comme il est souvent admis pour les phénomènes d'auto-oxydation. Mais on ne voit pas comment une telle fixation a lieu dans le cas de réactions en chaîne de produits minéraux, comme celles qui seront citées plus loin.

En vue de résoudre ce dernier problème, ABEL admet pour l'auto-oxydation des transferts électroniques des types [1] :



$$OH^- + O_2 \rightleftharpoons O_2^- + OH$$
$$O_2 + O^{--} \rightleftharpoons O_2^- + O^-,$$

l'ion O^{--} étant le produit de dissociation de OH^-. Dans d'autres cas, ABEL suppose une fixation directe de l'oxygène sur un ion tel que $H_2PO_4^-$ ou Cl^- par un mécanisme de transfert et d'addition :



$$Cl^- + O_2 \rightleftharpoons O - O - Cl$$
$$H_2PO_4^- + O_2 \rightleftharpoons O - O . H_2PO_4.$$

Les réactions de ce type sont cependant associées à une augmentation considérable d'enthalpie libre et sont thermodynamiquement peu probables.

A une autre occasion nous avons insisté avec LEFORT sur certaines autres difficultés inhérentes aux réactions radiochimiques en présence de l'oxygène [2].

Dans ce qui suit, je me propose de formuler quelques idées directrices simples, basées sur nos connaissances physico-chimiques générales et qui devraient permettre, lorsqu'on tient compte de *leur ensemble*, de donner une interprétation qualitative cohérente de trois groupes de phénomènes radiochimiques qui seront résumés plus loin.

1) Comme point de départ de ces considérations nous admettrons que l'*oxygène moléculaire est activé dans l'eau irradiée par formation d'ions O_2^- comme suite d'un transfert électronique qui se produit en sa faveur, l'électron étant cédé par un produit radiolytique instable, radical libre ou radical-ion formé par le solvant ou par le soluté.* Bien que l'affinité électronique de la molécule O_2 à l'état gazeux soit peu élevée, ce transfert est facilité dans l'eau par l'hydratation de l'ion résultant et peut-être aussi, comme je l'ai déjà suggéré [3], par sa structure électronique particulière.

Le radical HO_2 lui-même serait d'après notre point de vue le produit du transfert :



$$H + O_2 = H^+ + O_2^- = HO_2 \text{ (en solution acide).}$$

De même, la fixation de l'oxygène moléculaire sur des radicaux organiques se ferait souvent en

deux étapes, transfert et neutralisation :



$$R + O_2 = R^+ + O_2^- = RO_2.$$

Nous n'excluons pas la possibilité que la molécule O_2 capte directement un électron « solvaté » (4) ou un électron de « sous-excitation » dans le sens de PLATZMAN (5).

2) On ne doit jamais perdre de vue en chimie des radiations le caractère de *compétition* entre les divers processus radicalaires. Parmi les réactions thermodynamiquement possibles entre un radical donné et divers partenaires présents, c'est celle qui demande une énergie d'activation moindre qui prédomine. Malheureusement ces énergies sont rarement connues, même approximativement. A défaut de renseignements directs, on peut prendre à titre d'indication, *mais à ce titre seulement*, la variation de l'enthalpie libre ΔF comme critère approximatif pour préférer une réaction à une autre. Cette approximation est en particulier justifiée, lorsque la compétition intéresse les produits qui ont une constitution chimique voisine. Mais nous verrons au cours de cet exposé qu'entre deux processus en compétition, celui qui est lié à un ΔF moindre semble souvent l'emporter, si d'autres conditions favorables à la réaction sont satisfaites.

3) Nous admettrons notamment que dans la compétition entre deux réactions dont l'une demande une rupture de liaison ou un transfert atomique et l'autre un simple transfert de charge, par exemple $HO_2 + OH$ et $O_2^- + OH$, la dernière est plus probable.

4) Le transfert électronique entre la molécule O_2 et un intermédiaire instable d'un soluté qui transforme celui-ci en un produit plus stable (condition du transfert) est facilité, lorsque cet intermédiaire est un radical-anion ou facilement dissociable en deux ions (par exemple $N_2H_2 \rightleftharpoons N_2H^- + H^+$; $N_2H^- + O_2 \rightarrow N_2H + O_2^-$).

5) Le transfert de charge inverse entre O_2 et un radical est d'autant plus probable que l'affinité électronique de celui-ci est plus grande; par exemple $O_2^- + Cl \rightarrow O_2 + Cl^-$ est plus probable que



$$O_2^- + Br \rightarrow O_2 + Br^-.$$

6) Une réaction entre ions du même signe de charge est peu probable en présence d'autres processus qui ne présentent pas de barrière due à une répulsion électrostatique, par exemple la réaction



$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

est possible en solution acide, mais $O_2^- + O_2^-$ en milieu neutre est beaucoup moins probable.

7) Une réaction radicalaire avec un produit radiolytique stable (par exemple H_2O_2), même si elle est négligeable par rapport aux autres réactions de compétition, peut gagner en importance, lorsque la concentration de ce produit est augmentée par son addition intentionnelle à la solution avant l'irradiation (effet de concentration).

A l'aide de ces règles assez orthodoxes, nous allons essayer de rendre compte des faits essentiels intéressant :

a) la formation et la décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau neutre et les solutions acides en l'absence et en la présence d'oxygène;

b) l'inhibition et la protection de cette formation par les halogènes;

c) les oxydations de certains composés minéraux avec les rendements initiaux très élevés qui impliquent des réactions en chaîne.

Parmi les divers processus qu'on peut imaginer pour l'interprétation des résultats intéressant l'eau oxygénée, nous avons toujours choisi ceux qui sont accompagnés d'une diminution d'enthalpie libre (indiquée entre parenthèses en kcal/mol), à l'exception du transfert $Cl^- + OH$ que nous examinerons plus loin et qui, d'après les données actuelles, est associée à une augmentation de ΔF. Les valeurs de ΔF ont été calculées à l'aide des données du tableau ci-après, empruntées à LATIMER (6) ou aux tables de National Bureau of Standards.

Enthalpies libres (en kcal/mol.)

Radicaux		Molécules		Ions	
H	+ 48,5	H_2	0,0	H^+	0,0
OH	+ 8	H_2O	— 56,7	OH^-	— 32
HO_2	+ 3	H_2O_2	— 31,6	HO_2^-	— 15,6
Cl	+ 25,9			O_2^-	+ 13
Br	+ 20			Cl^-	— 31,3
				Br^-	— 24,6

On verra qu'aucune des réactions que nous allons écrire pour la formation et la décomposition de l'eau oxygénée ne présente rien d'inédit et que dans ce qui suit on ne fera appel à aucune hypothèse qui ne soit contenue dans les considérations développées plus haut. Celles-ci doivent seulement nous aider à faire un choix judicieux entre les différentes réactions possibles et de leur succession. Étant donné leur caractère qualitatif, ce choix pour les différents milieux deviendraient par fois difficile à priori; c'est en fin de compte alors à l'expérience de décider.

a) **Formation et décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau pure, acide ou neutre, en l'absence d'oxygène.**

On sait que dans ces milieux irradiés aux rayons X ou γ on détecte à peine la formation de H_2O_2 ou de O_2 et H_2, tandis qu'avec les rayons α et les protons ayant une énergie de quelques MeV ou de quelques dizaines de Mév, cette formation a lieu. On a cependant des raisons pour admettre que même les rayonnements électromagnétiques ionisants décomposent le solvant en formant par un mécanisme que nous laissons ici de côté, H_2O_2 et H_2, détruits au fur et à mesure de leur production. La destruction doit être attribuée, comme on l'admet généralement, aux réactions :

1) $H_2 + OH = H_2O + H$ (— 16)
2) $H_2O_2 + H = H_2O + OH$ (— 65)
3) $H + OH = H_2O$ (— 101).

La réaction


4) $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$ (— 30)

est sans effet car, si elle était suivie de


5) $HO_2 + H = H_2O_2$ (— 82),

le résultat final serait nul et on détecterait de l'eau oxygénée. Si, d'autre part, le radical HO_2 réagissait avec un autre radical oxygéné :


6) $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ (— 68)

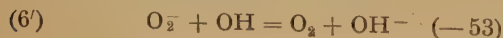
ou


7) $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ (— 37).

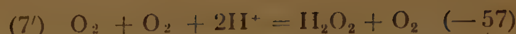
on devrait soit détecter de l'oxygène libre et l'hydrodrogène équivalent, ce qui est contraire à l'expérience, soit la molécule O_2 réagirait successivement avec les atomes H pour reformer, de nouveau, H_2O_2 (réactions 8 et 5).

On voit donc que malgré la différence des ΔF en faveur de (4), c'est la réaction (1) qui l'emporte. C'est un argument convaincant en faveur de la réalité de cette réaction qui a été parfois contestée en chimie des radiations ([7]).

La réaction (4) entre cependant en jeu (à côté de 1, 2, 3) par l'effet de concentration lorsqu'on irradie des solutions contenant déjà de l'eau oxygénée, qui donnent alors de l'oxygène. Pour voir si elle est suivie de (6) ou de (7), il suffit d'examiner l'effet du pH. En solution neutre, la décomposition est plus rapide qu'en milieu acide. Or, par suite de la dissociation de HO_2 en $O_2^- + H^+$, les réactions (6) ou (7) sont remplacées ici par :


(6′) $O_2^- + OH = O_2 + OH^-$ (— 53)

ou


(7′) $O_2^- + O_2^- + 2H^+ = H_2O_2 + O_2$ (— 57)

La probabilité de la dernière réaction étant, par suite de la répulsion électrostatique, bien moindre que celle de (7), on devrait observer une diminution de la décomposition en passant au milieu neutre et non une augmentation. Celle-ci s'explique donc par le fait que la réaction (6′) est, comme conséquence de la règle 3), plus probable que la réaction (6), de sorte que dans la compétition avec


(5′) $O_2^- + H = HO_2^-$ $(+ H^+ = H_2O_2)$ (— 77)

qui restaure l'eau oxygénée, elle devient relativement plus importante.

Les processus de compétition qui ont lieu dans l'eau pure, acide ou neutre, désaérée et irradiée aux rayons α ne sont pas très différents de ceux que nous venons de considérer, puisque dans ce cas la concentration de H_2O_2 le long des trajectoires est très élevée et que le nombre des radicaux libres est relativement plus petit qu'avec les rayons X. La réaction (4) est donc ici en compétition favorable avec (1). On trouve, en effet, que l'équivalent oxygéné de l'hydrogène moléculaire se trouve en partie sous la forme de H_2O_2 mais en partie comme O_2 gazeux. On n'observe cependant pas d'effet de pH sur la formation de H_2O_2 par les rayons α. Ceci est probablement dû, d'une part, à la très faible concentration le long des trajectoires des radicaux libres qui diffusent plus rapidement que les formations moléculaires vers l'intérieur de la solution en se recombinant en H_2O, et d'autre part, à l'acidité élevée qui y règne localement.

b) **Formation et décomposition de H_2O_2 en présence d'oxygène.**

L'eau non désaérée ou saturée d'oxygène irradiée aux rayons X ou γ forme H_2O_2 avec des rendements relativement élevés dont les valeurs varient souvent (sans doute par suite des conditions expérimentales qui ne sont pas exactement les mêmes) avec les auteurs, qui s'accordent cependant pour reconnaître que le rendement est plus élevé en solution acide qu'en solution voisine de la neutralité ([7, 9, 12]). Lorsqu'on irradie de l'eau contenant déjà de l'eau oxygénée, la décomposition se poursuit selon Ebert et Boag avec la même vitesse dans les deux milieux, vitesse qui serait comparable à celle de la décomposition en solution acide désaérée ([9]).

Nous avons déjà noté qu'en présence de l'oxygène, les atomes H tendent à former le radical HO_2 :


(8) $H + O_2 = HO_2$ (— 45)

Ces atomes étant ainsi consommés dans cette réaction, la formation de H_2O_2 doit alors être attribuée surtout à la réaction (7). Dans la mesure où les radicaux libres OH, devenus disponibles par suite de la nouvelle utilisation de leurs partenaires H, n'attaquent pas H_2O_2 et HO_2 (réactions 4 et 6), ils pourraient contribuer à la formation du premier composé par recombinaison :



(9) $OH + OH = H_2O_2$ (— 47)

Les mêmes considérations s'appliquent qualitativement à la formation de l'eau oxygénée en solution acide par les rayons α du polonium. Mme Anta a trouvé ([13]) dans ce cas une nette augmentation du rendement pour les solutions aérées (G passe de 0,95 à 1,15 environ). Avec ce rayonnement à ionisation dense, la réaction (9) est déjà considérable le long des trajectoires et le nombre des radicaux libres est relativement plus petit que pour les rayons X ou γ. L'accroissement du rendement en présence d'air est alors à attribuer à la disparition de la réaction (2) et à l'intervention de (7).

En milieu neutre, le rendement de formation par les rayons γ est diminué, soit parce que la vitesse de (7′) est beaucoup plus faible que celle de (7), soit parce que la réaction (6′) est plus importante que (6), soit par suite de ces deux variations à la fois.

Pour la décomposition de H_2O_2 on doit prendre davantage en considération les réactions (4) et (6) comme pour les solutions désaérées et remplacer (2) par



(10) $H_2O_2 + HO_2 = H_2O + O_2 + OH$ (— 20).

Si les résultats d'Ebert et Boag sur l'égalité des vitesses de décomposition en présence et en absence d'oxygène en milieu acide se confirment, il en résulterait soit que l'énergie d'activation de (10) n'est pas très différente de celle de (2), malgré la différence considérable des ΔF, soit que la décomposition est due essentiellement aux réactions (4) et (6). Mais le deuxième résultat d'Ebert et Boag, déjà signalé, à savoir que le passage au milieu neutre a peu d'influence sur la décomposition, serait en faveur de la première hypothèse. Ce que la décomposition en milieu neutre perdrait alors en remplaçant (10) par la réaction associée à une diminution d'enthalpie libre encore plus faible :



(10′) $H_2O_2 + O_2^- = OH + OH + O_2$ (— 5),

elle gagnerait par la substitution de (6′) à (6). Mais il n'est pas certain que l'eau oxygénée utilisée par les auteurs ne contenait pas de stabilisateurs qui pourraient avoir une influence, difficilement prévisible, sur la marche des processus radiochimiques.

Si les réactions (10) et (10′) sont réellement importantes dans les milieux acide et neutre on pourrait s'attendre à une augmentation de formation de l'eau oxygénée et à une diminution de sa décomposition aux pH supérieurs à 12, puisque H_2O_2 est alors sous la forme de HO_2^-. La probabilité de la réaction $HO_2^- + O_2^-$ devrait par conséquent diminuer considérablement. Certains auteurs admettent avec Weiss ([14]) que le radical OH est également dissocié en milieu alcalin en $O^- + H^+$. Avec cette hypothèse, la vitesse des réactions de destruction (4) et (6′) et de (9), processus de formation, devraient également augmenter. On a cependant peu de résultats expérimentaux sur la question ([15]). Des expériences en cours de Mme Koulkès dans notre laboratoire permettront peut-être de l'élucider.

c) Formation et décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions halogènes.

Les ions Cl^- et Br^- exercent une action protectrice contre la destruction de H_2O_2 en solution acide désaérée ([16, 17]); cette action disparaît pour les ions Cl^- ([18]), mais non pour Br^-, en milieu neutre ([16]). En présence d'oxygène, par contre, ces halogènes inhibent la formation de l'eau oxygénée en milieu acide ([19]), mais les ions Cl^- ne semblent pas avoir d'effet au delà de pH 3 jusqu'à la neutralité ([18]).

On attribue habituellement en chimie des radiations et en photochimie l'action protectrice aux réactions de transfert :



(11) $Cl^- + OH = Cl + OH^-$



(12) $H + Cl = H^+ + Cl^-$ (— 43)

La réaction (11) est cependant accompagnée d'une *augmentation* d'enthalpie libre de 17 kcal/mol si on adopte la valeur + 8 pour le radical OH et de 31 avec — 5 pour ce radical. Pour les ions Br^-, les valeurs respectives sont + 4,6 et + 17,6. Les variations d'enthalpie sont + 4 pour Cl^- et — 9 kcal/mol pour Br^-, d'après les données du National Bureau of Standards. Afin d'expliquer la suppression de l'action protectrice aux pH supérieurs à 3, Sworski écrit la réaction (11) sous la forme ([19]) :



(11′) $Cl^- + OH + H^+ = Cl + H_2O$

Ce qui correspond à $\Delta F = -7{,}3$ kcal/mol. Mais une telle réaction termoléculaire, déjà peu probable en elle-même dans un milieu où abondent des réactions de compétition, devrait être très sensible à la variation de concentration des ions H^+ même dans le domaine de pH 0 à 2. Or, l'expérience montre que la protection en l'absence d'O_2 et l'inhibition en sa présence varient très peu dans cette région

et sont fortement accentuées au delà de pH 2 ([18]). Sans pouvoir donner une raison valable de la difficulté énergétique que nous venons de signaler et qui pourrait être levée peut être par une connaissance plus précise des ΔF des divers termes radicalaires, nous pensons plutôt que l'effet de l'acidité qui entre en jeu juste au pH favorable à la dissociation du radical HO_2 est une conséquence de ce dernier phénomène. Le rôle de HO_2 s'explique, si l'on admet que les atomes Cl réagissent aussi ou surtout avec H_2O_2 :

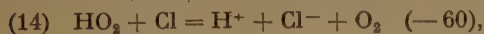

(13) $H_2O_2 + Cl = HO_2 + H^+ + Cl^-$,

bien que ΔF de cette réaction soit plus faible que celui de (12). La différence est largement compensée dans l'acte suivant :


(5) $HO_2 + H = H_2O_2$ (—82)

qui conduit à la restauration. La somme des processus (13) et (5) n'est autre que la réaction (12) se produisant en deux étapes.

En solution acide désaérée on peut probablement négliger la réaction de compétition :


(14) $HO_2 + Cl = H^+ + Cl^- + O_2$ (—60),

mais en milieu neutre le transfert électronique simple rend beaucoup plus probable la réaction correspondante :


(14′) $O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-$ (—70).

La production de H_2O_2 est diminuée, sinon annulée, d'autant plus que les atomes H qui n'ont pas réagi (en 12 et 5) peuvent alors attaquer une autre molécule de H_2O_2 selon la réaction (2) et fournir ainsi un radical OH nécessaire pour la poursuite des processus (13) et (14).

L'ensemble de ces réactions peut conduire à la formation d'oxygène libre et de l'hydrogène moléculaire, ce qui est conforme à l'expérience.

La protection plus efficace par les ions Br^- doit être attribuée à une des causes suivantes : 1) la réaction

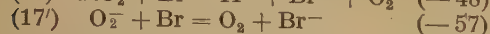

(15) $H_2O_2 + Br = HO_2 + H^+ + Br^-$ (—10)

demande une énergie d'activation plus élevée que la réaction équivalente (13) avec le chlore, et la compétition avec le processus


(16) $H + Br = H^+ Br^-$ (—93)

est entièrement en faveur de ce dernier; 2) par suite de la plus faible affinité électronique du brome, les réactions


(17) $HO_2 + Br = H^+ + Br^- + O_2$ (—48)


(17′) $O_2^- + Br = O_2 + Br^-$ (—57)

sont plus favorisées relativement à (5) et (5′).

Enfin, l'inhibition en solution acide contenant de l'oxygène s'explique évidemment par la substitution des radicaux HO_2 aux atomes H, qui entraîne la disparition des réactions (12) et (5). Les atomes Cl interviennent alors dans les réactions de destruction (13) et (14). En milieu neutre on a déjà diminution de rendement, même en l'absence d'ions halogénés, comme nous l'avons vu, par suite des réactions (4′) et (6′). Celles-ci sont remplacées dans le cas de Cl^- par (13′) et (14′) dont les constantes de vitesse ne sont probablement pas très différentes de celles des deux précédentes, tandis que l'inhibition par Br^- se poursuit pour les mêmes raisons qui sont valables pour la protection.

Étant donnée la grande variété des réactions envisagées nous allons récapituler sous forme de tableau celles qui sont essentielles pour les différents milieux.

A) *Eau acidulée désaérée.*

pH < 3 — *près de la neutralité*


(1) $H_2 + OH = H_2O + H$


(2) $H_2O_2 + H = H_2O + OH$


(3) $H + OH = H_2O$

id. contenant H_2O_2

(1, 2, 3)


(4) $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$


(4′) $H_2O_2 + OH = H_2O + O_2^- + H^+$


(5) $HO_2 + H = H_2O_2$

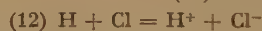

(5′) $O_2^- + H = HO_2^-(+H^+ = H_2O_2)$


(6) $HO_2 + OH = H_2O + O_2$


(6′) $O_2^- + OH = O_2 + OH^-$

id. contenant Cl^-


(11) $Cl^- + OH = Cl + OH^-$


(12) $H + Cl = H^+ + Cl^-$


(13′) $H_2O_2 + Cl = O_2^- + 2H^+ + Cl^-$


(13) $H_2O_2 + Cl = HO_2 + H^+ + Cl^-$

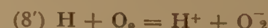
(5)


(14′) $O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-$

B) *Eau acidulée contenant de l'oxygène.*

(1)


(8) $H + O_2 = HO_2$


(8′) $H + O_2 = H^+ + O_2^-$


(7) $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$


(4′), (5′), (6′)

(4), (5), (6)


(9) $OH + OH = H_2O_2$

id. contenant H_2O_2

(1), (8)

(4) (6) — (4′), (6′)


(10) $H_2O_2 + HO_2 = H_2O + O_2 + OH$


(10′) $H_2O_2 + O_2^- = OH + OH^- + O_2$

id. contenant Cl^-

(8), (11)

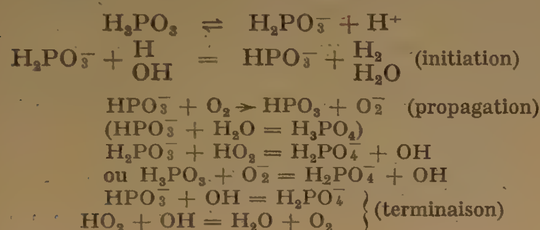
(7), (13) — (13′)


(14) $HO_2 + Cl = H^+ + Cl^- + O_2$ (14′) $O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-$

Il est très possible que l'accumulation de nouvelles données expérimentales plus précises et un traitement cinétique quantitatif de ces phénomènes conduise à modifier, parfois même profondément, les schémas proposés mais il me semble que les considérations développées plus haut seront toujours utiles pour l'orientation dans le choix à faire entre les différentes réactions possibles.

c) Oxydations radiochimiques en présence d'oxygène impliquant un mécanisme à chaîne.

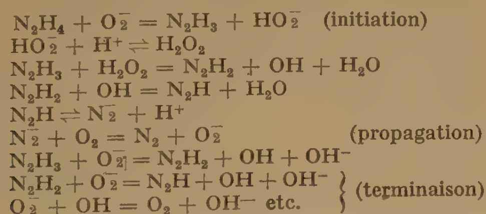
1) Dans la note déjà citée ([3]) j'avais admis que les rendements très élevés que Cottin a trouvés ([20]) pour l'oxydation de l'acide phosphoreux à pH 3 ou 4 en présence de l'oxygène étaient à attribuer à une réaction en chaîne due à la fixation de la molécule O_2 sur l'intermédiaire H_2PO_3 avec P^{IV}. Cottin a montré depuis que cet intermédiaire peut être formé tant par les radicaux OH que par les atomes H. En prenant en considération la règle 4) sur le transfert de charge on peut mieux préciser le mécanisme de la chaîne à l'aide des réactions suivantes :



$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+$$
$$H_2PO_3^- + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = HPO_3^- + \begin{matrix} H_2 \\ H_2O \end{matrix} \quad \text{(initiation)}$$
$$HPO_3^- + O_2 \rightarrow HPO_3 + O_2^- \quad \text{(propagation)}$$
$$(HPO_3 + H_2O = H_3PO_4)$$
$$H_2PO_3^- + HO_2 = H_2PO_4^- + OH$$
$$\text{ou } H_3PO_3 + O_2^- = H_2PO_4^- + OH$$
$$\left.\begin{matrix} HPO_3^- + OH = H_2PO_4^- \\ HO_2 + OH = H_2O + O_2 \end{matrix}\right\} \text{(terminaison)}$$

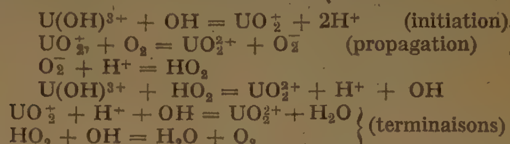
L'expérience montre que le rendement diminue en solution H_2SO_4 0,8 N. Ceci pourrait s'expliquer en admettant que l'ion hypothétique HPO_3^-, de même que $H_2PO_3^-$ et $H_2PO_4^-$, provient d'un acide faible et qu'en solution fortement acide sa concentration est diminuée de sorte que le transfert de charge sur la molécule O_2 est ralenti.

2) Dans un travail récent avec Lefort, nous avons établi ([21]) que l'oxydation de l'hydrazine en solution alcaline (mais non en solution acide) aérée se produit également par une réaction en chaîne, pour laquelle nous avons proposé le mécanisme suivant :



$$N_2H_4 + O_2^- = N_2H_3 + HO_2^- \quad \text{(initiation)}$$
$$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$$
$$N_2H_3 + H_2O_2 = N_2H_2 + OH + H_2O$$
$$N_2H_2 + OH = N_2H + H_2O$$
$$N_2H \rightleftharpoons N_2^- + H^+$$
$$N_2^- + O_2 = N_2 + O_2^- \quad \text{(propagation)}$$
$$N_2H_3 + O_2^- = N_2H_2 + OH + OH^-$$
$$\left.\begin{matrix} N_2H_2 + O_2^- = N_2H + OH + OH^- \\ O_2^- + OH = O_2 + OH^- \text{ etc.} \end{matrix}\right\} \text{(terminaison)}$$

3) Nous avons enfin, dans un travail en cours en collaboration avec Mme Duflo, constaté que le rendement initial de l'oxydation par les rayons γ du sulfate d'U^{IV} en solution acide est très élevé ($G_{init.} = 20$), ce qui implique encore une réaction en chaîne. Comme il est très probable que la transformation en U^{VI} passe par U^{V} nous proposons le mécanisme suivant, où nous écrivons pour simplifier les ions d'U^{IV} sous la forme $U(OH)^{3+}$ sans préjuger de la forme réelle sous laquelle ils se trouvent dans le milieu considéré et qui ne peut pas modifier sensiblement le processus radiochimique.



$$U(OH)^{3+} + OH = UO_2^+ + 2H^+ \quad \text{(initiation)}$$
$$UO_2^+ + O_2 = UO_2^{2+} + O_2^- \quad \text{(propagation)}$$
$$O_2^- + H^+ = HO_2$$
$$U(OH)^{3+} + HO_2 = UO_2^{2+} + H^+ + OH$$
$$\left.\begin{matrix} UO_2^+ + H^+ + OH = UO_2^{2+} + H_2O \\ HO_2 + OH = H_2O + O_2 \end{matrix}\right\} \text{(terminaisons)}$$

Nous pensons que les considérations que nous venons de développer pourraient être appliquées aussi à l'interprétation de nombreuses réactions organiques produites par les rayonnements et à celle des phénomènes d'auto-oxydation.

***

Je remercie MM. Cottin et Lefort pour des discussions et critiques qui ont été utiles pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Abel. — *Oester. Chem. Z.*, 1951, **52**, 145; *Z. Elektrochem.*, 1955, **5**, 1903; *Monatsh. Chem.*, 1954, **85**, 722 et de nombreux autres mémoires au même journal.
(2) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *Colloque Transform. Radiochim.*, Milan-Rome, 1953.
(3) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 513.
(4) R. Platzman. — *Basic Mecanism in Radiobiol.*, 1953, **2**, 22; *Nat. Res. Council*, Washington.
(5) R. Platzman. — *Rad. Res.*, 1955, **2**, 1.
(6) W. Latimer. — *Oxidat. States of Elements*, 1952, New-York.
(7) Voir pour la bibliographie M. Lefort. — *Actions chim. biol. des Radiations*, I, 1955, p. 93, édit. Masson, Paris.
(8) L. Gray. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 172.
(9) M. Ebert et J. Boag. — *Discuss. Far. Soc.*, 1952, n° 12, 189.
(10) A. Allen et R. Holroyd. — *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 5852.
(11) E. Hart, S. Gordon et D. Hutchison. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 570.
(12) W. Mayneord, W. Anderson, H. Evans et D. Rosen. — *Rad. Res.*, 1955, **3**, 379.
(13) M. Anta. — *Thèse*, 1955, Paris.
(14) J. Weiss. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 6.
(15) P. Doline. — *Rec. Trav. Chim. Radiations*, édit. *Acad. Sci. URSS*, 1955, p. 7.
(16) C. Hochanadel. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587.
(17) M. Cottin et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 545.
(18) A. M. Koulkès. — Travail en cours.
(19) T. Sworski. — *JACS*, 1954, **76**, 4687; *Rad. Res.*, 1955, **2**, 26.
(20) M. Cottin, — *Thèse*, 1956, Paris.
(21) M. Lefort et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1956. **53**, 527.

N° 71. — ETUDE THÉORIQUE DES PARAFFINES LINÉAIRES ET DE LEURS DÉRIVÉS SUBSTITUÉS

par A. JULG

[*Ecole Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris Ve.*]

(Manuscrit reçu le 25.4.56.)

SOMMAIRE

Le problème de la structure des paraffines substituées est abordé par la méthode des perturbations. Il résulte de cette théorie que l'effet induit provoqué par le substituant est monotone et fortement amorti. Dans le cas où le substituant est un hydrogène, on obtient la théorie des paraffines elles-mêmes. L'évaluation du premier potentiel d'ionisation montre que les liaisons centrales sont les plus fragiles dans une coupure ionique alors que la détermination des indices de liaison prévoit la coupure de la liaison C — C terminale dans un traitement thermique. Ces résultats sont conformes aux expériences d'impact électronique et de pyrolyse. Généralisant la méthode, l'étude comparative des alcools est amorcée ainsi que celle des dérivés halogénés. On en déduit en particulier la polarité $C^+ — H^-$ dans les paraffines.

Le problème de la structure des paraffines a déjà été abordé par plusieurs auteurs [1,2,3]. Les méthodes employées jusqu'à ce jour reposent sur celles utilisées dans le traitement des molécules conjuguées, méthode L.C.A.O. en particulier plus ou moins perfectionnée, et font appel à des paramètres semi-empiriques ajustés sur l'expérience.

Nous voulons donner ici l'exemple d'un traitement plus général, purement théorique, fondé sur le calcul des perturbations, capable, en principe, de s'appliquer à toute molécule saturée. Nous en développerons d'abord la théorie sur le cas particulier des hydrocarbures linéaires, puis essayerons de généraliser afin de montrer les possibilités de la méthode.

I. — PRINCIPE DU CALCUL

Détermination de la fonction d'onde moléculaire.

Considérons une paraffine linéaire suffisamment longue pour que les liaisons carbone-carbone situées vers le milieu de la molécule puissent être considérées comme identiques. Nous définissons ainsi une liaison C — C idéale que nous prendrons pour liaison de référence.

Coupons cette molécule dans la région centrale et remplaçons la partie enlevée par un substituant X. Il en résulte une modification des liaisons C — C restantes. La théorie des perturbations montre que la nouvelle fonction d'onde est une combinaison linéaire de la fonction initiale et des fonctions décrivant les états excités.

Soient φ_0, χ_0, ψ_0 ... les fonctions de référence des liaisons 1-2, 2-3, 3-4, ... La fonction moléculaire décrivant ces liaisons *indépendantes* et *non perturbées* est :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_0(1) & \overline{\varphi_0(1)} & \chi_0(1) & \overline{\chi_0(1)} & \cdots \\ \varphi_0(2) & \overline{\varphi_0(2)} & \chi_0(2) & \overline{\chi_0(2)} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = |\varphi_0\overline{\varphi_0}\chi_0\overline{\chi_0}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots|$$

(une fonction notée φ est associeé à une fonction de spin α et une $\overline{\varphi}$ à la fonction β).

La description des états excités nécessite l'introduction des fonctions de liaisons φ_1, χ_1, φ_1 ... *antiliantes* associées aux fonctions φ_0, χ_0, ψ_0....

Les premiers états excités sont obtenus en faisant passer *un* électron d'une orbitale liante sur l'antiliante correspondante. On a par exemple :

$$\begin{cases} \Psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_0\overline{\varphi_1}\chi_0\overline{\chi_0}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots| + |\overline{\varphi_0}\varphi_1\chi_0\overline{\chi_0}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots|\right) \\ \Psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_0\overline{\varphi_0}\chi_0\overline{\chi_1}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots| + |\varphi_0\overline{\varphi_0}\overline{\chi_0}\chi_1\psi_0\overline{\psi_0}\cdots|\right) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Toutes ces fonctions correspondent à la même énergie à cause de l'indépendance des liaisons : $E_1 = E_2 = \ldots$

Viennent ensuite des états *diexcités* tels que :

$$|\varphi_1\overline{\varphi_1}\chi_0\overline{\chi_0}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots|$$

$$\text{ou} \quad \frac{1}{2}\left(|\varphi_0\overline{\varphi_1}\chi_0\overline{\chi_1}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots| + |\overline{\varphi_0}\varphi_1\chi_0\overline{\chi_1}\psi_0\overline{\psi_0}\cdots| + \cdots\right)$$

La fonction moléculaire perturbée sera de la forme :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_k c_k \Psi_k$$

avec $$c_k = -\frac{1}{E_k - E_0} \int \Psi_0 \mathcal{V} \Psi_k d\tau$$

Le potentiel perturbateur $\mathcal{V}$ est la somme de deux termes :

1) le potentiel créé par le substituant, compte tenu de l'enlèvement de la chaîne carbonée;

2) le potentiel créé par la modification des liaisons C — C restantes

$$\mathcal{V} = X + 2(\Psi^2 - \Psi_0^2)\frac{1}{r} = X + 4\sum_k c_k \Psi_0 \Psi_k \frac{1}{r}.$$

Le calcul des c_k est aisé. Dans les produits

$$\int \cdots \int \Psi_0 \Psi_k \frac{1}{r_{ij}} \Psi_0 \Psi_l$$

s'introduisent des fonctions φ_0, φ_1, χ_0, χ_1, … L'orthogonalité des fonctions φ_0 et φ_1, χ_0 et χ_1 …, réduit considérablement le nombre de termes. Seules les intégrales $(\Psi_0, \Psi_k, \Psi_0, \Psi_l)$ correspondant à des fonctions Ψ_k et Ψ_l ne différant que par une *seule* fonction de liaison ne sont pas nulles. En particulier les états diexcités n'interviendront pas.

Posons $E_1 = E_2 = \ldots = E_0 + \varepsilon$, ε désignant une constante *positive*, on obtient la suite de relations :

$$\begin{cases} c_1 = -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon}[(X, \varphi_0\varphi_1) + 4c_1(\varphi_0\varphi_1, \varphi_0\varphi_1) + 4c_2(\varphi_0\varphi_1, \chi_0\chi_1) + \cdots] \\ c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon}[(X, \chi_0\chi_1) + 4c_1(\chi_0\chi_1, \varphi_0\varphi_1) + 4c_2(\chi_0\chi_1, \chi_0\chi_1) + 4c_3(\chi_0\chi_1, \psi_0\psi_1) + \cdots] \\ \cdots \end{cases}$$

Négligeons les intégrales du type (X, χ_0, χ_1) ou $(\varphi_0\varphi_1, \psi_0\psi_1)$ qui correspondent à des atomes ou à des liaisons non adjacents. Il reste alors en introduisant les quantités :

$$K = -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon}(X, \varphi_0\varphi_1), \quad \frac{4\sqrt{2}}{\varepsilon}(\varphi_0\varphi_1, \varphi_0\varphi_1) = a$$

et $$-\frac{4\sqrt{2}}{\varepsilon}(\varphi_0\varphi_1, \chi_0\chi_1) = \alpha$$

$$\begin{cases} c_1 = K - ac_1 + \alpha c_2 \\ c_2 = \alpha c_1 - ac_2 + \alpha c_3 \\ c_3 = \alpha c_2 - ac_3 + \alpha c_4 \\ \cdots \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} (1+a)c_1 = K + \alpha c_2 \\ (1+a)c_2 = \alpha c_1 + \alpha c_3 \\ (1+a)c_3 = \alpha c_2 + \alpha c_4 \\ \cdots \end{cases}$$

Plus généralement : $(1 + 4)c_{n+1} = \alpha c_n + \alpha c_{n+2}$, relation de récurrence qui permet de déterminer les c.

Supposons la chaîne *très longue*, c'est-à-dire négligeons l'effet de l'autre extrémité. Pour résoudre cette suite, cherchons une solution de la forme :

$$c_n = Ax^n$$
$$(1 + a)Ax^{n+1} = \alpha Ax^n + \alpha Ax^{n+2}$$

soit :

$$\alpha x^2 - (1 + a)x + \alpha = 0$$

Cette équation admet deux racines *inverses*. Seule la racine de module inférieur à l'unité a un sens physique : la perturbation ne peut fournir des termes c_k infinis. Or α est petit (voir plus loin), donc x se réduit à :

$$\frac{\alpha}{1+a} \quad \text{et} \quad c_n \text{ à } A\left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^n$$

En substituant dans la première relation, on détermine la valeur de A : $\frac{K}{\alpha}$. D'où l'expression générale de c :

$$c_n = \frac{K}{1+a}\left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^{n-1}$$

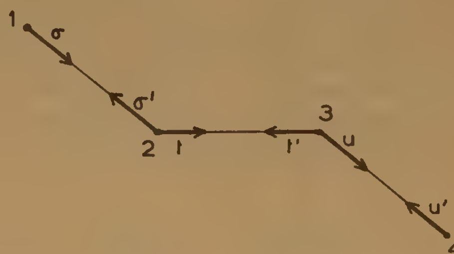
Charges électriques.

Pour calculer la répartition des charges nous remarquerons que la densité éléctronique a été modifiée de la quantité :

$$2(\Psi^2 - \Psi_0^2) = 4\sum_k c_k \Psi_0 \Psi_k.$$

Introduisons les orbitales atomiques de bases des fonctions

$$\begin{cases} \varphi_0 = N(\sigma + \sigma') \\ \chi_0 = N(t + t') \\ \cdots \end{cases} \quad \begin{cases} \varphi_1 = N'(\sigma - \sigma') \\ \chi_1 = N'(t - t') \\ \cdots \end{cases}$$



On obtient :

$$4\sqrt{2}NN'[c_1\sigma^2 + (-c_1\sigma'^2 + c_2t^2) + (-c_2t'^2 + c_3u^2) + \cdots]$$

Les variations de charge Δq_n des atomes de carbone sont donc au facteur $4\sqrt{2}NN'$ près :

$$\begin{cases} \Delta q_1 = c_1 \\ \Delta q_2 = c_2 - c_1 \\ \Delta q_3 = c_3 - c_2 \\ \cdots \end{cases}$$

Soit plus généralement : $\Delta q_n = c_n - c_{n-1}$.
D'où l'on tire en remplaçant les c par leurs valeurs :

$$\begin{cases} \Delta q_1 = \dfrac{K}{1+a} \\ \Delta q_2 = -\dfrac{K}{\alpha}\left(1-\dfrac{\alpha}{1+a}\right)\left(\dfrac{\alpha}{1+a}\right) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Delta q_n = -\dfrac{K}{\alpha}\left(1-\dfrac{\alpha}{1+a}\right)\left(\dfrac{\alpha}{1+a}\right)^{n-1} \end{cases}$$

La fonction Ψ'_0 correspondait à l'ensemble des liaisons non perturbées. Dans cet état les charges étaient *unitaires*. Les Δq calculés représentent donc la *charge nette* prise par la chaîne paraffinique lors de la substitution.

Les constantes a et α sont *positives*. En effet a est proportionnel à

$$\iint \varphi_0(i)\varphi_1(i)\frac{1}{r_{ij}}\varphi_0(j)\varphi_1(j)d\tau_{ij}$$

intégrale essentiellement positive (4). D'autre part l'intégrale $(\varphi_0, \varphi_1, \chi_0, \chi_1)$ se développe en fonction des orbitales de base :

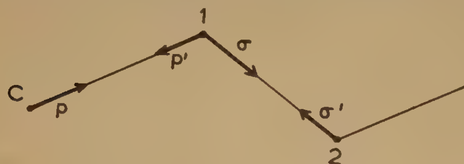
$$(\varphi_0\varphi_1, \chi_0\chi_1) = NN'(\sigma^2 - \sigma'^2, t^2 - t'^2).$$

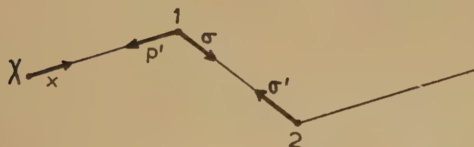
Il est facile de voir que c'est l'intégrale monocentrique (σ'^2, t^2) qui l'emporte. La quantité :

$$\alpha = -\frac{4\sqrt{2}}{\varepsilon}(\varphi_0\varphi_1, \chi_0\chi_1)$$

est donc bien positive. Sa valeur absolue est faible.

Il en resulte que la polarité prise par les atomes de carbone successifs au moins à partir du second décroît d'une façon *monotone*. Pour connaître le signe de la charge prise pour le premier atome de carbone, il faut faire intervenir la liaison C — X elle-même. Pour cela, explicitons l'opérateur X. Il provient du remplacement d'une liaison carbone-carbone de référence $N(p + p')$ par la liaison X — C $cx + dp'$ en désignant par p' l'orbitale de l'ancien atome de carbone et x celle du substituant X.





Introduisons les potentiels créés par les atomes *neutres* de carbone et du substituant :

$$C^0 \quad \text{et} \quad X^0$$

On peut écrire :

$$X = |X^0 - x^2 + 2(cx + dp')^2| - |C^0 - p^2 + 2N^2(p + p')^2|$$

Remplaçons avec Mulliken (5) les quantités xp' et pp' par

$$\frac{x^2 + p'^2}{2}s \quad \text{et} \quad \frac{p^2 + p'^2}{2}S$$
$$\left(s = \int xp'd\tau \quad \text{et} \quad S = \int pp'd\tau\right)$$

il reste :

$$X = (X^0 - C^0) + (c^2 - d^2)(x^2 - p'^2)$$

La constante K est donc proportionnelle à :

$$-(X^0, \varphi_0\varphi_1) + (C^0, \varphi_0\varphi_1) - (c^2 - d^2)(x^2 - p'^2\varphi_0, \varphi_1)$$

Les deux premières quantités très faibles et du même ordre de grandeur peuvent être négligées, il reste en revenant aux orbitales de base σ et σ' :

$$K \sim -(c^2 - d^2)(x^2 - p'^2, \sigma^2 - \sigma'^2)$$

K est donc un signe de $(c^2 - d^2)$ (p'^2, σ^2) c'est-à-dire de la différence $(c^2 - d^2)$, quantité liée au moment de la liaison C — X : $\mu \sim 2(c^2 - d^2)el$.

Supposons pour fixer les idées que nous ayons $X^- - C^+$, c est supérieur à d, K est alors positif, la charge Δq_1 est donc négative (l'unité choisie était en effet l'électron). Il en résulte la disposition :



L'atome X est chargé *négativement*, les carbones 2, 3, 4, ... *positivement*. Quant au carbone 1 sa charge est :

$$\Delta Q_1 \sim (c^2 - d^2) - \frac{4\sqrt{2}NN'}{1+a}K.$$

Or $K = \lambda(c^2 - d^2)$, λ désignant une constante positive petite. D'où :

$$\Delta Q_1 \sim (c^2 - d^2)\left[1 - \frac{4\sqrt{2}NN'}{1+a}\lambda\right].$$

L'atome 1 se chargera *positivement*.

La répartition des charges est donc très régulière. L'atome X est chargé *négativement* et tous les atomes de carbone *positivement*, la valeur absolue de la charge décroissant *rapidement*.

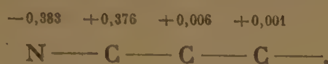
Par exemple dans le cas d'un dérivé chloré on aura la répartition schématisée ci-dessous :



Ce résultat nous paraît extrêmement important. La question du signe de la polarité induite dans une chaîne *saturée* est en effet essentielle. Du point de vue purement chimique, les avis semblaient plutôt réservés bien que plusieurs auteurs penchaient depuis longtemps vers une répartition des charges non alternée [6,7].

Il résulte de notre étude que l'effet induit : ± I d'INGOLD est *monotone* et *s'amortit rapidement.*

SANDORFY [3] avait récemment trouvé ce résultat. Il donne en effet comme diagramme d'un dérivé aminé :



Mais sa démonstration n'est pas générale. Il ne semble d'ailleurs pas s'être particulièrement intéressé à ce résultat.

II. — APPLICATION AUX PARAFFINES LINÉAIRES

Si le substituant X est un atome d'hydrogène, on a une paraffine. Les résultats de la théorie précédente s'appliquent : on en conclut en premier lieu que *tous les atomes de carbone* sont porteurs d'une charge de *même signe*, les carbones terminaux étant les plus chargés.

Cette régularité de signe peut d'ailleurs, dans ce cas particulier, se justifier directement, *sans calcul*, pour les carbones secondaires. Expérimentalement on sait que l'effet d'un substituant se fait sentir surtout sur la première liaison carbone-carbone. Négligeons donc en première approximation la modification apportée aux autres liaisons. Considérons que c'est le *méthyle terminal* qui joue le rôle du substituant X de notre théorie.





Pour fixer les idées, nous supposerons arbitrairement que la polarité induite sur la liaison $C_2 — C_3$ est (— +) (voir plus loin la justification). Pour la liaison $C_3 — C_4$ nous considérerons que le substituant est le groupement C_2H_5. L'effet sur cette liaison sera *plus faible* que celui produit par le CH_3 terminal. Il sera évidemment de *même signe.* Ainsi de suite... Il en résulte que la charge des atomes C_3, C_4, ... sera la somme algébrique d'une charge *positive* et d'une charge *négative toujours plus faible en valeur absolue.* Les charges induites sur les liaisons successives étant décroissantes, tous les carbones internes seront *positifs.*

Pyrolyse des paraffines.

Une application intéressante de la théorie est le problème de la destruction thermique des paraffines *suffisamment longues.*

Les liaisons terminales $C_1 — C_2$ et $C_{N-1} — C_N$ sont les plus perturbées. Viennent ensuite les liaisons $C_2 — C_3$ et $C_{N-2} — C_{N-1}$. Effectivement, l'étude des gaz provenant du cracking thermique confirme ce résultat [8,9].

D'une façon plus précise la facilité de coupure peut être reliée à l'*indice de liaison.* Soit par exemple la liaison $C_1 — C_2$. La fonction correspondante φ est $d\sigma + d'\sigma'$. Adoptons la définition de MULLIKEN [10] pour l'indice de liaison :

$$p = 2dd'(1 + S)$$

en désignant par S l'intégrale de recouvrement

$$\int \sigma\sigma' \, d\tau.$$

Revenant aux coefficients c_k précédemment calculés on voit que l'indice de la $k^{\text{ème}}$ liaison est :

$$P_k = 2(1+S)(N+c_kN')(N-c_kN') = 2(1+S)(N^2-c^2_kN'^2)$$
$$= 1-2(1+S)N'^2c_k^2 = 1-B\alpha^{2k-2}.$$

La décroissance très rapide en α^{2k-2} de la perturbation correspond à la prépondérance des coupures en 1-2 puis 2-3 dans le cracking.

Potentiel d'ionisation. — Influence de la longueur de la chaîne.

Dans les calculs précédents nous avons toujours supposé la chaîne suffisamment longue pour pouvoir négliger l'influence de l'autre extrêmité et chercher pour c_n une solution limite de la forme Ax^n. Si le nombre N d'atomes de carbone est faible, des modifications non négligeables s'introduisent. La dernière relation donnant les c s'écrit :

$$c_N = \alpha c_{N-2} - a c_N - K'$$

K′ étant la constante correspondant au substituant terminal.

La perturbation totale est alors la somme des deux perturbations élémentaires. La répartition des indices de liaison et des charges n'est en général pas simple. Mais dans les paraffines les constantes K et K′ sont égales et la perturbation est symétrique.

Le calcul du premier potentiel d'ionisation fait intervenir le plus haut niveau occupé qui est précisément celui qui correspond à la liaison la plus perturbée, c'est-à-dire $C_1 — C_2$.

L'énergie de cette liaison est :

$$E = \int (\varphi_0 + c_1\varphi_1)(H + \mathcal{V})(\varphi_0 + c_1\varphi_1)d\tau$$

en désignant par H l'opérateur dont les fonctions propres sont φ_0 et φ_1 d'énergie E_0 et E_1. Avec les notations précédentes :

$$E = E_0 + (X, \varphi_0^2) + 4c_1\left[\frac{1}{2}(X, \varphi_0\varphi_1) + (\varphi_0^2, \varphi_0\varphi_1) + (\varphi_0\varphi_1, \varphi_0\varphi_1)\right] + c_1^2[E_1 + (X, \varphi_1^2)] + \cdots$$

En négligeant les termes perturbateurs c_n du second ordre, il reste une expression de la forme :

$$E = \mathcal{E}_0 + Ac_1 \qquad (A = \text{constante positive}).$$

Le potentiel d'ionisation $\Pi = -\mathcal{E}_0 - Ac_1$ varie donc comme le coefficient c_1. Le tableau I résume les valeurs obtenues pour les premiers termes de la série et la valeur limite correspondante du coefficient de perturbation c_1.

TABLEAU I

Carbure	$\frac{1+a}{K}c_1$
Propane	$1 - \frac{\alpha}{1+a} + \left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^2$
Butane	1
Pentane	$1 + \left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^2 - \left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^3$
Hexane	$1 + \left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^2$
......	......
Limite	$1 + \left(\frac{\alpha}{1+a}\right)^2$

Posons $\frac{\alpha}{1+a} = \eta > 0$, on en déduit la variation du premier potentiel d'ionisation. Ces valeurs sont comparées avec les valeurs expérimentales (1) dans le tableau II.

TABLEAU II

Carbure	Théorie	Expérience
Propane	$I + \eta - \eta^2$	11,20 e.v.
Butane	I	10,80
Pentane	$I - \eta^2 + \eta^3$	10,55
Hexane	$I - \eta^2$	10,43
......	......	......
Décane	$I - \eta^2$	10,19

Qualitativement l'accord est bon. Le potentiel décroît régulièrement avec l'allongement de la chaîne. Mais du point de vue quantitatif l'insuffisance du développement utilisé est manifeste. Pour éviter en particulier que la valeur limite soit atteinte dès l'hexane alors qu'expérimentalement elle ne l'est qu'à partir du nonane, il faudrait tenir compte du coefficient c_2. Le traitement de Hall (1) utilisant des paramètres empiriques déterminés sur les premiers termes rendait mieux compte numériquement de l'effet.

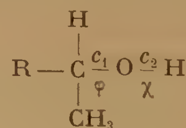
Il est intéressant de remarquer la différence entre la coupure ionique et la coupure radicalaire : la première attaque les liaisons centrales alors que la seconde coupe de préférence les liaisons terminales. Ce fait avait déjà été constaté par Magat et Viallard (11).

III. — APPLICATION AUX ALCOOLS ET AUX DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Problème des alcools :

La théorie précédente permet d'aborder l'étude comparative des différents types d'alcool. Il suffit en effet de prendre comme molécule de référence un alcool, primaire par exemple $R — CH_2 — O — H$ dans laquelle nous remplacerons les hydrogènes portés par le carbone hydroxylé par des groupements saturés, méthyles par exemple.

Soient φ_0 et φ_1 les fonctions liantes et antiliantes de la liaison C — O et χ_0 et χ_1 celles de la liaison O — H dans l'alcool primaire de référence.



En admettant que la perturbation causée par le CH_3 ne se manifeste que sur les électrons des liai-

sons C — O et O — H on obtient les deux relations :

$$\left\{\begin{aligned} c_1 &= -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon_1}\Big[(X,\ \varphi_0\varphi_1)+4c_1(\varphi_0\varphi_1,\ \varphi_0\varphi_1)+4c_2(\varphi_0\varphi_1,\ \chi_0\chi_1)\Big] \\ c_2 &= -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon_2}\Big[(X,\ \chi_0\chi_1)+4c_1(\chi_0\chi_1,\ \varphi_0\varphi_1)+4c_2(\chi_0\chi_1,\ \chi_0\chi_1)\Big]. \end{aligned}\right.$$

En négligeant l'intégrale $(X,\ \chi,\ \chi_2)$ faible, on évite le problème posé par la rotation possible du groupement OH autour de l'axe C — O et pour un alcool tertiaire, il suffit de doubler la valeur de $(X,\ \varphi_0\ \varphi_1)$.

On en déduit :

$$c_2 = \frac{\dfrac{8}{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\chi_0\chi_1,\ \varphi_0\varphi_1)(X,\ \varphi_0\varphi_1)}{1+\dfrac{4\sqrt{2}}{\varepsilon_1}(\varphi_0\varphi_1,\ \varphi_0\varphi_1)+\dfrac{4\sqrt{2}}{\varepsilon_2}(\chi_0\chi_1,\ \chi_0\chi_1)+\dfrac{32}{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\varphi_0\varphi_1,\ \varphi_0\varphi_1)(\chi_0\chi_1,\ \chi_0\chi_1)-\dfrac{8}{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\varphi_0\varphi_1,\ \chi_0\chi_1)^2}$$

Le coefficient c_2 est donc proportionnel à l'intégrale $(X,\ \varphi_0\ \varphi_1)$ et de signe contraire :

$$c_2 = -A(X,\ \varphi_0\varphi_1).$$

D'après ce que nous avons vu aux paragraphes précécdents, nous savons que la modification de la densité électronique le long de la liaison O — H est :

$$2\sqrt{2}\,c_2\chi_0\chi_1.$$

En introduisant les formes explicites des fonctions χ :

$$\left\{\begin{aligned} \chi_0 &= at + bh \\ \chi_1 &= a't - b'h \end{aligned}\right.$$

on obtient :

$$2\sqrt{2}\,c_2\frac{aa'+bb'}{2}(t^2-h^2).$$

Le dénlacement des électrons est donc de H vers O si c_2 est positif.

L'explicitation de l'opérateur X se fait comme précédemment :

$$X = C^0 - H^0 - (c^2 - d^2)(x^2 - p'^2).$$

La quantité $(X,\ \varphi_0\varphi_1)$ a donc le signe de $(c^2 - d^2)$.

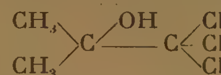
Or, nous avons vu que c_2 était proportionnel à $-(X,\ \varphi_0\varphi_1)$, on en conclut que *$c_2$ a le signe de $(d^2 - c^2)$.*

Malheuseusement, la question du sens du moment de la liaison C — H dans les paraffines n'est pas définitivement résolue. Nous ferons donc appel à l'expérience chimique.

Il est reconnu que l'hydrogène fonctionnel d'un alcool primaire est plus acide que celui d'un alcool secondaire et *a fortiori* d'un tertiaire. On peut donc admettre que lors du passage d'un alcool primaire à un secondaire ou tertiaire, il y a *déplacement des électrons vers l'hydrogène*. En d'autres termes *c_2 serait négatif*. Par conséquent $c > d$ et la polarité dans une *paraffine* est $H^- - C^+$.

Ce résultat qui aurait été surprenant il y a quelques années, semble pourtant s'imposer progressivement ([12]). Il n'est pas de notre intention d'examiner tous les arguments qui sont avancés aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Nous rappellerons seulement le fait que la valeur absolue du moment de la liaison s'annule à peu près pour l'éthylène et que dans l'acétylène la polarité paraît certaine $H^+ - C^-$. Par raison de la continuité on peut s'attendre à $H^- - C^+$ dans les paraffines.

Pour terminer cette étude rapide des alcools, nous remarquerons que la substitution dans un alcool donné pour un groupement fortement inductif peut modifier la mobilité de l'hydrogène fonctionnel. L'exemple le plus frappant est certainement celui du diméthyl-trichlorométhyl-carbinol :



Bien que *tertiaire* cet alcool a le comportement d'un *primaire* : difficulté de déshydratation et d'estérification par les hydracides. L'effet des groupements méthyles est de très loin dépassé par le groupement $-CCl_3$ qui attire à lui les électrons. L'hydrogène devient donc plus positif et se comporte comme celui d'un alcool primaire. Notons en passant que nous avons là une preuve expérimentale de la *monotonie* de l'effet du substituant. Si la perturbation avait été alternée, l'hydrogène serait devenu négatif et l'alcool aurait vu son caractère tertiaire accentué.

Étude des dérivés halogénés.

Très analogue est le cas des dérivés halogénés. D'après ce que nous avons vu, il est à prévoir qu'un halogène, brome, par exemple, tertiaire sera plus négatif que lorsqu'il est primaire. En conséquence, il donnera plus facilement une coupure hétérolytique SN_1 ou SN_2.



$$R - Br \rightarrow R^+ + Br^-.$$

La présence d'un atome « négatif » dans la molécule ralentira la vitesse de cette coupure puisqu'elle déchargera l'halogène. Le cas le plus typique est celui des dérivés gem-di-halogénés primaires :

$R - CHBr_2$ par exemple. Le brome s'hydrolyse beaucoup plus difficilement ([13]).

La présence d'un oxygène éther-oxyde devrait avoir un effet analogue. Effectivement la coupure est beaucoup plus lente et la réaction se fait grâce à la formation d'intermédiaire cyclique (assistance anchimétrique) ([14]).

CONCLUSION

Il ressort de ces quelques exemples que la méthode des perturbations est particulièrement bien adaptée à l'étude des composés saturés, beaucoup plus, semble-t-il, qu'à celle des dérivés conjugués où la complexité rapidement croissante des calculs apparaît comme la difficulté majeure ([15]).

Le principal avantage de ce procédé est de pouvoir suivre l'évolution des caractéristiques électroniques des molécules dans des séries homologues sans avoir besoin de connaître dans tous les détails la structure du corps de référence. Malheureusement l'évaluation numérique des quantités introduites, bien que théoriquement possible, n'est pas très simple et pour l'instant nous avons dû nous contenter de résultats qualitatifs.

***

Nous tenons à remercier vivement M. Pullman, ainsi que M. Berthier qui ont bien voulu relire notre manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. G. Hall. — *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 1951, **205**, 541.
J. Lennard-Jones et G. G. Hall. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 581.

(2) R. D. Brown. — *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2615.

(3) C. Sandorfy. — *Canad. Journal of Chem.*, 1955, **33**, 1337.

(4) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.

(5) R. G. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **46**, 500 et 521.

(6) B. Eistert. — *Tautomerie und Mesomerie*. Enke, Stuttgart, 1938, p. 31.

(7) Ch. Prevost et A. Kirrmann. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 194.

(8) H. Gault et Y. Altichidjan. — *Ann. Chim.*, 1924, **II**, 209.
H. Gault et F. A. Hessel. — *Ann. Chim.*, 1924, **II**, 319.

(9) F. J. Stubbs et C. N. Hinshelwood. — *Dis. Far. Soc.*, 1951, p. 129.

(10) R. G. Mulliken. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 675.

(11) M. Magat et R. Viallard. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 382.

(12) C. A. Coulson. — *Trans. Far. Soc.*, 1942, **38**, 440.
W. L. G. Gent. — *Quart. Rew.*, 1948, **2**, 383.
W. L. G. Gent. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 1021.
H. Glazer et H. Reiss. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 937.

(13) Olivier et Weber. — *Rec. Trav. Chim.*, 1934, **53**, 1087.

(14) S. Winstein, E. Grunwald et L. Ingraham. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 821.

(15) J. A. Pople. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1955, **233**, 233.
J. A. Pople et P. Schofield. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1955, **233**, 241.

N° 72. — INTERACTIONS SAVON-SEL MINÉRAL A LA SURFACE D'UNE SOLUTION AQUEUSE. COEFFICIENT D'ACTIVITÉ DU SAVON. ADSORPTION DU SEL.

par Lisbeth TER MINASSIAN-SARAGA

[*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.4.56.)

SOMMAIRE

La courbe d'adsorption d'une substance tensioactive ionisée est modifiée lorsque l'on fait varier la teneur en sel minéral de la solution. Nous attribuons cette modification d'une part à la variation du coefficient d'activité moyen du corps tensioactif et d'autre part à la variation de l'adsorption du sel $(\delta - \delta^o)_s$.

La variation du coefficient d'activité du corps tensioactif est calculé à partir du changement de la concentration critique de formation des micelles en fonction de la teneur en sel du milieu.

La variation de l'adsorption du sel peut être calculée à partir des variations avec la concentration du sel de l'abaissement $(p = \gamma_0 - \gamma)$ de la tension superficielle de solutions pour lesquelles le produit des activités des ions du cationique a une valeur donnée.

Dans l'exemple considéré (solutions aqueuses contenant du bromure de lauryl-triméthyl ammonium et du chlorure de potassium) $(\delta - \delta^o)_s$ change de signe lorsque l'adsorption du KCl atteint une valeur voisine de 0,01 M. Tout se passe comme si les ions K^+ et Cl^- étaient repoussés de la surface, lorsque la solution est suffisamment diluée. Par contre, les mêmes ions reviendraient vers la surface, lorsque la salinité du milieu croît.

I. — Introduction.

La modification de l'adsorption superficielle du NaCl par les couches superficielles d'aniline a été signalée en 1935 par Speakman (7). Cet auteur avait mesuré d'une part l'activité de l'aniline en solution aqueuse contenant du sel et d'autre part les tensions superficielles des mêmes solutions.

Selon Judson et coll. (4), dont la méthode est différente de celle de Speakman (mesure au compteur Geiger de la quantité adsorbée de sels radioactifs), l'adsorption du sel est proportionnelle à la concentration saline de la solution indépendamment du type (polaire ou ionisé) de la couche superficielle.

Enfin l'étude de quelques propriétés (potentiel de surface, viscosité, désorption, isotherme, catalyse des réactions en surface) des couches d'étalement ionosiées a amené Davies et Rideal (1) à supposer que les ions dont la charge est de signe opposé à celui de la charge de la couche superficielle, peuvent y pénétrer.

Dans le présent travail nous adoptons la méthode de Speakman pour étudier l'effet des couches d'un savon cationique dissocié $CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$, que nous désignerons par C_{12} Br, sur l'adsorption du KCl et nous trouvons que dans un certain domaine de concentration de sel et de la couche, une couche ionisée peut agir sur le sel autrement qu'une couche polaire (d'aniline).

Enfin au cours de cette étude nous proposons de déduire les variations du coefficient d'activité du savon en solution, à partir des variations de la C.C.M. avec la teneur en KCl du milieu.

II. — Adsorption du sel.

Considérons une solution aqueuse contenant les quatre sortes d'ions suivants :



$[CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)]_3$ ou C_{12}^+, Br^-, K^+, Cl^-,

dont les activités sont respectivement a_+, a_-, a_{K+}, a_{Cl-}. Dans ce qui suit nous considérons pour les ions négatifs une activité moyenne a_-.

L'équation de Gibbs s'écrit dans ces conditions :

$$(1) \quad -\frac{d\gamma}{kT} = \delta_+ \, dlna_+ + \delta_{K+} \, dlna_+ + \delta_- \, dlna_-$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et δ_+, δ_-, δ_{K+} les adsorptions des ions (en ions/cm²).

Soient c_+, c_-, c_{K+}, f_+, f_-, f_{K+} les concentrations et les coefficients d'activité des ions. Par définition (2) :

$$a_+ = c_+ f_+$$
$$a_- = c_- f_-$$

$$a_{K+} = c_{K+} f_{K+}$$

et

(2)
$$a_+ a_- = c_+ c_-(f_\pm)_c^2 = P_c$$
$$a_{K^+} a_- = c_{K^+} c_-(f_\pm)_s^2 = P_s$$

où P_c, P_s représentent les produits des activités des ions pour chacun des deux électrolytes, et $(f_\pm)_c$ et $(f_\pm)_s$ leurs coefficients d'activité ionique moyens (*). Éliminons a_+, a_-, et a_{K^+} entre (1) et (2). On obtient :

$$-\frac{d\gamma}{kT} = \delta_c\, dln P_c + \delta_s\, dln P_s \qquad (3)$$

où δ_c, et δ_s sont les adsorptions du cationique et du sel, la dernière pouvant être négative.

Appelons δ_s^0 l'adsorption du sel en l'absence de cationique.

Soit γ_0 la tension superficielle de cette solution; on a :

$$-\frac{d\gamma}{kT} = \delta_s^0\, dln P_s \qquad (4)$$

Si $p = \gamma_0 - \gamma$ est la pression superficielle de la couche, on obtient :

$$\frac{dp}{kT} = \delta_c\, dln P_c + (\delta - \delta^0)_s\, dln P_s. \qquad (5)$$

Insistons sur le fait que la différence $(\delta - \delta^0)_s$. est égale à la *modification* de l'adsorption du sel par la couche superficielle. Nous ne pouvons la calculer que si l'on porte p en fonction de P_s à P_c constant. Cela suppose connues les variations des coefficients d'activité moyens $(f_\pm)_s$ et $(f_\pm)_c$. Les premières sont aujourd'hui connues ([5]). Dans le paragraphe suivant nous donnons une méthode pour la détermination des variations de $(f_\pm)_c$.

III. — Variation du coefficient d'activité d'un savon en solution aqueuse avec la concentration du sel minéral.

La méthode utilisée dans le présent travail est apparentée à celle, classique, qui rend possible la détermination des coefficients d'activité d'un corps dans un mélange à partir de la variation de la solubilité, pour les corps non dissociés, ou du produit de solubilité, pour les électrolytes. A saturation d'un corps non dissocié, quelle que soit la concentration de l'autre (du sel), l'activité du premier dans la solution est déterminée à chaque température, grâce à l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre les deux phases. On a donc :

$$a = cf = \text{constante} \qquad T = \text{constante}.$$

Dans le cas du savon étudié, rappelons que l'activité du corps en solution reste constante dès que les micelles apparaissent (la tension superficielle ne varie plus avec la concentration du savon) (fig. 1).

Nous adopterons donc comme hypothèse de travail l'hypothèse suivante :

la phase micellaire se comporterait comme une phase pure très finement divisée et, de ce fait, maintiendrait constante la valeur du produit ionique P_c lorsque l'on fait varier la teneur en sel du milieu (*).

(*) Lorsque l'activité est définie par rapport à un état de référence qui est celui du corps en solution infiniment diluée on peut définir une activité moyenne des ions d'un électrolyte. Ainsi pour un électrolyte 1 — 1, l'activité moyenne $a_\pm$ est par définition :

$$a_\pm = \sqrt{a_+ a_-}$$

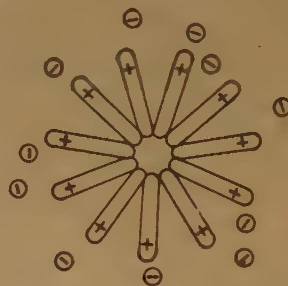
Dans l'exemple considéré nous avons adopté comme états de référence :

— pour le KCl l'état du sel en solution infiniment diluée;

— pour le cationique l'état du corps pur.

Nous ne pouvons donc pas introduire la notion plus commode d'activité moyenne. Nous préférons garder dans les équations le produit $a_+ a_-$ des activités des ions, que nous appelons produit ionique P.

(*) Nous nous proposons de vérifier par la suite cette hypothèse de travail, qui n'est probablement qu'une approximation. Cherchons sa signification physique.



Prenons comme modèle une micelle sphérique (HARTLEY) ([3]), (schéma ci-dessus).

Les ions à longue chaîne qui la constituent, ont leurs chaînes paraffiniques orientées vers l'intérieur de la micelle alors que leurs groupes ionisées sont orientées vers la solution. Le champ créé par les charges des derniers groupes entraîne la formation autour de la micelle de la *couche diffuse* d'ions de signe opposé à ceux de la micelle. Les ions du sel minéral de la solution n'agissent pas sur les chaînes de la micelle mais peuvent modifier la structure de la couche diffuse et son énergie électrostatique.

Or l'énergie électrostatique de la couche diffuse contribue à l'énergie potentielle de la micelle. Toute variation de l'énergie électrostatique (par suite de variations de teneur en sel par exemple) entraînerait des modifications de l'énergie potentielle de la micelle et donc de l'énergie potentielle *par couple d'ions* C_{12} Br de *la micelle*. L'activité de ce couple *dans* la micelle serait alors modifiée, en principe.

Pour des raisons d'équilibre thermodynamique on devrait s'attendre aussi à une variation du produit ionique P_c *en solution*.

En supposant, comme nous l'avons fait, que P_c ne varie pas avec la teneur en sel de la solution nous avons admis implicitement que les variations de l'énergie électrostatique de la couche diffuse sont faibles en comparaison de l'énergie potentielle de la micelle. Cette approximation reste à évaluer

(6) $P_c = a_+ a_- = (c_+ c_-)(f_\pm)^2_c = a^2_\pm =$ constante.

La variation de $(f_+)^2_c$ avec la concentration du sel est alors obtenue à partir de (6) après transformation :

(7) $$(f_\pm)_c = \left[\frac{(CCM)^2_0}{(CCM)_s\, c_-}\right]^{\frac{1}{2}}$$

où l'on a posé $(f_\pm)_c = 1$ pour les solutions sans sel; $(CCM)_0$ et $(CCM)_s$ sont respectivement les concentrations critiques micellaires en l'absence de KCl et pour une concentration donnée de KCl.

Rappelons que c_- est la concentration totale en ions de signe opposé à ceux du savon (négatif dans notre cas).

La relation (7) nous donne le coefficient d'activité pratique. Dans le domaine des concentrations étudiées, $(f_\pm)_c$ diffère très peu du coefficient d'activité rationnel que l'on fait intervenir lorsque les concentrations de (7) sont exprimées en titres molaires.

IV. — Résultats.

a) *Coefficient d'activité.*

Les coefficients d'activité moyens rationnels de deux savons ($C_{12}Br$ et laurylsulfate de sodium) en présence de sels ont pu être calculés par la méthode développée ci-dessus (voir tableaux I et II).

Les valeurs de la C.C.M. ont été déterminées par H. A. ZUTRAUEN [8] pour le premier savon en présence de KCl, et par PHILIPS et MYSELS [6] pour le deuxième savon en présence de NaCl. A titre de comparaison, nous avons reproduit les valeurs $(f_\pm)$ pour le KCl, NaCl, KBr [5].

L'examen de ces tableaux montre que le coefficient d'activité moyen des gros ions diminue plus rapidement que celui des petits ions lorsque la teneur en sel du milieu augmente.

Le coefficient d'activité du laurylsulfate de sodium varie avec le sel moins vite que celui de $C_{12}Br$ qui a trois CH_3 de plus.

b) *Adsorption du sel.*

Le coefficient d'activité moyen du $C_{12}Br$ étant calculé, il est possible de calculer à l'aide de la relation (2) les valeurs des produits ioniques P_c correspondant aux concentrations du corps $C_{12}Br$ en solution. On peut alors transformer les courbes d'adsorption p-log c_+ en courbes p-log P_c. Nous

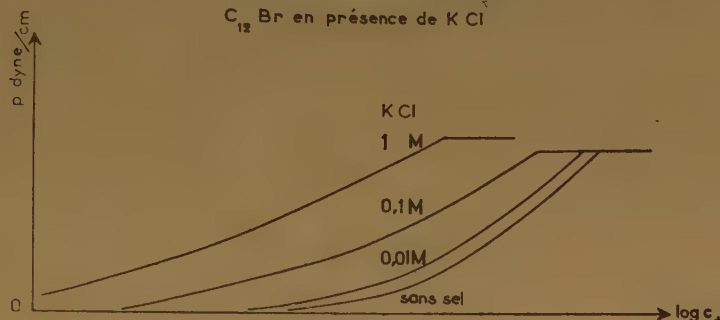


Fig. 1.

TABLEAU I

$C_{12}Br$ + KCl; 24° C ± 1 (8).

c_{sel} moles/l	c_- équiv/l	$c_+ =$ CCM equiv/l	$(f_\pm)_c$	$(f_\pm)_s$ (KCl, KBr, NaCl)
0	0,01	0,01	1	0,902
0,01	0,018	0,008	$0,84_0$	
0,1	0,105	0,0053	$0,43_0$	0,769
1,0	1,0	0,0018	$0,23_4$	0,606

c_- (equiv./l) $= c_{Br^-} + c_{Cl^-}$.

TABLEAU II

Laurylsulfate de sodium + NaCl; 22° C ± 1 (6).

c_{sel} moles/l	c_- equiv/l	$c_+ =$ CCM equiv/l	$(f_\pm)_c$
0	0,0081	0,0081	1
0,02	0,0038	0,0038	0,86
0,03	0,033	0,0031	0,80
0,1	0,101	0,0014	0,67
0,2	0,201	0,0008	0,63
0,4	0,40	0,0005	0,56

avons appliqué ce procédé aux résultats de Zutrauen [8] (*) et obtenu les courbes de la figure 2.

On voit que dans tous les cas les paliers de pression

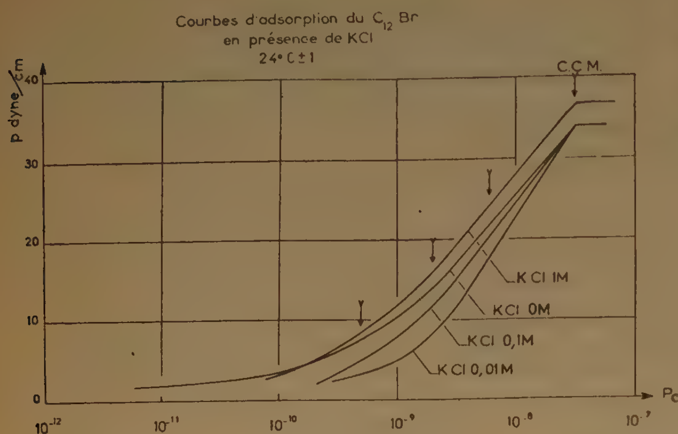


Fig. 2.

superficielle débutent à une valeur donnée du produit P_c qui est selon l'hypothèse (6) celle correspondant à la CCM et que les courbes d'adsorption se distribuent dans un ordre qui n'est pas celui des teneurs croissantes en KCl de la solution.

Choisissons une valeur de P_c (flèches fig. 2) et portons la pression superficielle p en fonction de la valeur correspondante du produit ionique P_s du

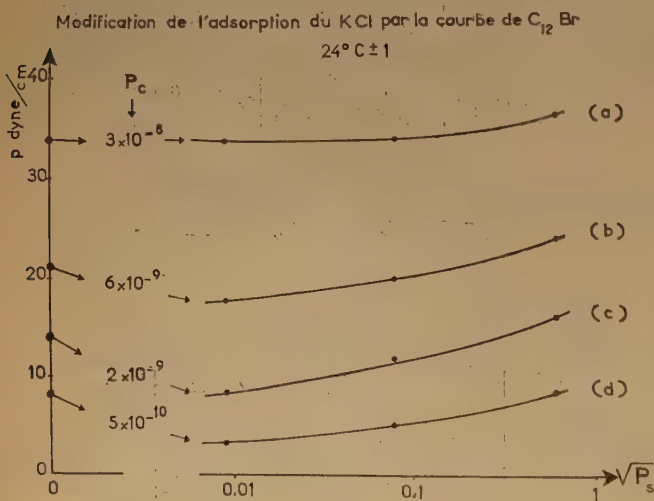


Fig. 3.

KCl, pour des solutions de plus en plus concentrées (fig. 3). La pression superficielle commence par diminuer (dans le domaine des concentrations de KCl inférieures à 0,01 M) puis elle croît (de 0,01 M à 1 M).

Toutefois on ne remarque pas de minimum lorsque la couche superficielle est très concentrée (fig. 3, courbe *a*).

La dilution du sel et celle de la couche sont donc des conditions nécessaires pour l'existence d'un minimum sur les courbes de la figure 3.

Conformément à la relation (5) les pentes des tangentes aux dernières courbes sont proportionnelles à la *modification* de l'adsorption du sel $(\delta - \delta^0)_s$ par la couche de cationique. Il s'ensuit que :

a) lorsque la solution contient moins de 0,01 M KCl on trouve que, en général, la modification $(\delta - \delta^0)_s$ est négative. Or on sait que, en absence de savon, l'adsorption du sel est négative $(\delta_s^0 < 0)$; nous concluons donc que δ_s l'adsorption du sel en présence de la couche de cationique est, elle aussi, négative et qu'elle est supérieure à δ_s^0 en valeur absolue $(|\delta_s| > |\delta_s^0|)$. Tout se passe donc comme si le sel était repoussé à la région superficielle par la couche de savon;

b) lorsque la solution contient plus de 0,01 M KCl, le facteur $(\delta - \delta^0)_s$ est positif. On trouve alors : $(|\delta_s| < |\delta_s^0|)$. Dans ce dernier cas tout se passe comme si la couche superficielle attirait vers elle les ions du sel minéral de la solution. L'augmentation de l'adsorption du sel qui en résulte et que nous avons calculée pour les courbes représentées sur la figure 2, pour une solution de teneur en KCl égale à 0,3 M, est d'environ 3.10^{-11} moles/cm². Elle est du même ordre que celle trouvée par Speakman [7] dans le cas du chlorure de sodium en présence d'une couche superficielle d'aniline.

Nous nous proposons d'interpréter le renversement du signe de $(\delta - \delta^0)_s$ et l'effet de la concentration de la couche sur ce renversement de signe de la manière suivante :

a) pour des concentrations de sel inférieures à 0,01 M au plus, à condition que la couche ne soit pas très concentrée, le rayon de l'atmosphère ionique étant encore assez grand (au moins 30 Å) les ions positifs du cationique de la couche et négatifs de la couche diffuse sous-jacente sont assez loin les uns des autres et pourraient repousser de la surface tout autre ion (K^+ et Cl^- dans l'exemple considéré) qui ne fait pas partie de la couche de cationique; lorsque la couche est très concentrée, les couples d'ions très rapprochés n'agiraient plus sur les ions du sel;

b) pour des concentrations de sel supérieures à 0,01 M le rayon de l'atmosphère ionique est faible, les ions sont très rapprochés les uns des autres. Quelle que soit alors la concentration de la couche, les ions du sel ne seraient plus repoussés à la sur-

(*) La pression superficielle des solutions micellaires a été remesurée. Nous avons obtenu la même valeur pour toutes les solutions de concentrations inférieures à 0,1 M Kl.

face, les couples d'ions du cationique agissant alors comme les molécules d'un corps non-ionisé (exemple de l'aniline étudié par SPEAKMAN).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. T. DAVIES, Sir E. RIDEAL. — *J. Coll. Sci.* 1954, *Suppl.*, **1** 1.

(2) E. A. GUGGENHEIM. — *Thermodynamics*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1949, chapitre 9.

(3) G. S. HARTLEY. — *Aqueous solutions of Paraffin-Chain Salts*, Hermann et Cie, Paris, 1936.

(4) C. M. JUDSON, A. A. LEREW, J. K. DIXON et D. J. SALLEY. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 916.

(5) G. KORTÜM et J. O., M. BOCKRIS. — Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1951, tome II, tables III, IV et VI.

(6) J. N. PHILIPS, K. J. MYSELS. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 325.

(7) J. C. SPEAKMAN. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 776; 1936, 1662.

(8) H. A. ZUTRAUEN. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 54.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL

(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	*Etranger*
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
SECTION V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
SECTION VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
SECTION VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P. Paris 9131-62. Tél. DAN. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur: GONDET).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros	1 100 fr.
numéro isolé	400 fr.

II. — OUVRAGES

BERTHELOT A.. — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle CAUCHOIS. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.*	300 fr.

Duval. — *English for the Scientist* .... 450 fr.
Duval. — *Power is Science* (en préparation)........
Duval. — *Wer sucht, der findet* (relié)........ 450 fr.
Duval. — *Besser spät als nie* .... 450 fr.
Fabry. — *L'Ozone Atmosphérique.* .... 1 200 fr.
M. Françon. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1 000 fr.
Freymann. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* .... 200 fr.
Grivet. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge)........ 1 800 fr.

Langevin P.. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché .... 2 000 fr.
Cartonné........ 2 400 fr.

J. Perrin. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché .... 1 500 fr.
Cartonné........ 1 800 fr.

A. Cotton. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) .... 1 400 fr.

Surugue. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge) .... 2 400 fr.
Tome II. Broché........ 1 800 fr.
Cartonné. .... 2 000 fr.
Tome III. Broché........ 2 700 fr.
Cartonné. .... 3 000 fr.
Vacher. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique.* .... 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 fr.
III. Spectres moléculaires........ 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire. .... 700 fr.
XV. Analyse harmonique. .... 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière .... 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium. .... 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène........ 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden .... 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques .... 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs .... 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation .... 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge). .... 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures .... 2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines .... 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid. .... 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique .... 600 fr.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1956

L'enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments, organisé conjointement par le Centre national de la Recherche scientifique, le Commissariat à l'Énergie atomique et l'Institut national d'Hygiène, comportera en 1956 deux sessions :

1re *session :* 23 avril - 2 juin
2e *session :* 5 novembre - 15 décembre

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars — 2e *session :* 5 octobre

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 h de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,

b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux condidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

La commission qui décide des admissions tient compte, pour guider son choix, entre autres considérations, de la formation et du niveau des candidats et des raisons (projets de recherche, etc...) motivant la candidature.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses (Seine).
Tél. : ALE. 76-10 (poste 78)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. Blin.